

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS-SUD 11

Ecole Doctorale de Physique de la Région Parisienne

Spécialité : **Physique de la matière condensée**

présentée par

Coralie BRUN

pour obtenir le grade de DOCTEUR EN SCIENCES
de l'UNIVERSITÉ PARIS-SUD 11

Sujet de la thèse :

**Des liquides surfondus aux verres : Etude des
corrélations à et hors équilibre**

Soutenue le **28 septembre 2011** devant le jury composé de :

M. Etienne Barthel	Examineur
M. Hugues Bodiguel	Examineur
M. Bernard Bonin	Examineur
M. Sergio Ciliberto	Rapporteur
M. Silvio Franz	Président du jury
M. Walter Kob	Rapporteur
M. François Ladieu	Directeur de thèse

Préparée au Service de Physique de l'Etat Condensé du CEA2 de Saclay

Remerciements

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse François Ladieu à qui je dois beaucoup. Il a guidé avec beaucoup de gentillesse et de patience mes premiers pas dans le monde de la recherche. Ses nombreux conseils et encouragements m'ont permis d'éviter de longues périodes d'errance, tout en gardant ma liberté d'action. Son enthousiasme sans faille, même face à des échantillons peu conciliants, m'a motivé à travailler plus dur sans me décourager. Nos discussions de physique m'ont beaucoup appris car il sait résumer avec des mots simple des concepts compliqués. J'ai sans doute abusé de sa disponibilité, surtout lors de la rédaction de ce manuscrit. Pourtant, il a relu tous les paragraphes avec la plus grande attention. Pour toutes ces raisons, mille fois merci. Nos discussions sur la physique et sur la vie vont me manquer. Je me souviendrai avec nostalgie des après-midis passées à se « battre » avec la manip !

J'ai bénéficié dans le groupe Magnétisme, Frustration et Désordre de très bonnes conditions de travail. Je remercie donc vivement le chef de groupe Denis L'Hôte pour m'y avoir accueillie et pour m'avoir régulièrement encouragée dans mon travail. L'aide de Denis a été essentielle dans de nombreuses phases de ce travail de thèse. Sa grande connaissance du dispositif expérimental a permis de résoudre de nombreux problèmes. Et c'est grâce aux programmes LabView que nous avons conçus que j'ai pu dépouiller autant de données expérimentales. Pour tout cela et bien d'autres choses, merci.

J'adresse un grand merci à Eric Vincent, le chef de service du SPEC, qui m'a toujours soutenue et encouragée durant ma thèse. Son dynamisme et sa gentillesse font du SPEC un laboratoire accueillant et efficace. Sa vision à long terme des choses m'a beaucoup appris sur le monde de la recherche, d'aujourd'hui et de demain.

Je tiens également à exprimer ma vive reconnaissance aux deux rapporteurs de ma thèse Sergio Ciliberto et Walter Kob qui ont bien voulu prendre le temps de lire ce (long) manuscrit. Merci pour vos questions et pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail. Je remercie également Silvio Franz d'avoir accepté de prendre la présidence de mon jury. Merci aussi à Etienne Barthel, Hugues Bodiguel et Bernard Bonin d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Merci pour vos critiques pertinentes et le temps que vous m'avez consacré.

Les expériences que j'ai menées étaient basées sur les travaux théoriques de Jean-Philippe Bouchaud et Giulio Biroli. Je les remercie chaleureusement pour toutes les idées qu'ils nous ont apporté. Merci d'avoir rendu accessible des concepts parfois compliqués et d'avoir toujours répondu à mes questions un peu naïves et souvent un peu éloignées

de vos préoccupations du moment. Merci aussi à Marco Tarzia et Alexandre Lefèvre pour toutes les discussions que nous avons eu.

Je n'aurai pas pu réaliser les expériences décrites dans ce manuscrit sans l'aide de Roland Tourbot à qui j'adresse un très grand merci. Ses compétences techniques et sa méticulosité ont été indispensables lors de la conception du dispositif expérimental et lors du montage des échantillons dans la cellule de mesure. Merci pour ta gentillesse et ta disponibilité. Merci aussi de m'avoir révélé les « bons plans » de Paris.

Je remercie profondément Caroline Crauste-Thibierge qui débutait sa troisième année de thèse au moment où j'ai démarré la mienne. Elle a su faciliter la transition en m'enseignant les petits secrets d'une expérience réussie. Nos discussions sur la physique des verres ainsi que sur les petits tracés de la vie m'ont permis de m'intégrer très facilement au sein du groupe de recherche. Merci pour les conseils avisés que tu continues à me dispenser.

Merci à Ahmed Raihane et à Katsuyoshi Komatsu avec qui j'ai beaucoup discuté durant leurs post-doctorats dans le groupe Magnétisme, Frustration et Désordre. Merci à Ahmed pour sa gentillesse et à Katsuyoshi pour sa bonne humeur sans faille. Grâce à lui, j'ai pu améliorer mon anglais !

Merci à Claudine Chaleil et à Pierre François Orfila pour l'aide qu'ils m'ont apportée lors de la fabrication de mes échantillons en salle blanche. Merci pour votre grande disponibilité.

Merci à Patrick Pari et à Philippe Forget pour leur disponibilité et leur grand savoir-faire. Ils ont toujours répondu présents dès que nous avions des problèmes de cryogénie.

Merci aux membres de l'atelier de mécanique du SPEC, en particulier à Jean-Claude Tack, à Jacques Proudowsky et à Dominique Duet pour l'intérêt et le soin qu'ils ont portés à la fabrication des cellules de mesures et des autres pièces essentielles au bon déroulement de nos expériences.

Merci à Nadine Genand-Riondet et à Pierre Bonville pour leur soutien amical et les joyeux déjeuners que nous avons partagés. Merci aussi aux secrétaires du SPEC, en particulier Nathalie Royer, qui m'ont toujours répondu avec le sourire même quand elles étaient débordées.

Je remercie aussi chaleureusement Michel Roger et Sawako Nakamae qui ont été mes deux compagnons de bureau. Leur gentillesse et leur disponibilité m'ont permis de me sentir très vite bien dans les quelques mètres carrés qui m'étaient alloués. Un grand merci à Saco pour m'avoir écouté lorsque je doutais.

Je tiens aussi à remercier les stagiaires, thésards, post-docs et jeunes permanents avec qui j'ai partagé crises de stress ou de fou-rire dans les transports en communs parisiens ou lors des déjeuners à la cantine : Clément, Olivier, Simone, Adel, Damien, Keyan, Corentin, Julie, Areta, Ivana, Sandrine, Sébastien, Quentin, ... Merci aussi à Matthieu pour nos discussions de littérature policière. Je remercie aussi en particulier Geneviève pour ses conseils avisés et son écoute et Phuong-Anh pour tout ce que l'on a partagé depuis le début du master 2 (et il y a beaucoup de choses !).

Enfin, je remercie du fond du cœur mes parents Roger et Roselyne pour leur soutien sans faille durant mes (longues) études. Merci de m'avoir relevée après que je sois tombée. Merci pour vos encouragements constants et votre amour. Merci de m'avoir transmis votre goût du travail bien fait ainsi que votre puissance de travail. Sans ces deux atouts, je n'aurais pas pu effectuer ce travail de thèse. Je n'oublie pas ma sœur Myriam qui a courageusement traversée la France la valise pleine de gateaux pour que mon pot de thèse soit réussi. Merci à cette merveilleuse cuisinière pour tout le soleil qu'elle m'a apporté ! Mes derniers mots seront pour Rémy. Ta présence à mes côtés m'a plus aidée que tu ne l'imagines. Merci de m'avoir supportée malgré le halo de stress qui m'entourait ! Merci d'avoir toujours fait de ton mieux pour me rassurer. Merci de ton soutien et de ton amour.

Aux soleils de mon enfance ...

Table des matières

Introduction	1
1 La transition vitreuse	3
1.1 Du liquide surfondu au verre	3
1.1.1 Trempe rapide d'un liquide	4
1.1.2 Ralentissement de la dynamique et coopérativité	7
1.1.3 Lien entre structure et dynamique	9
1.1.4 Lien entre cinétique et thermodynamique	10
1.2 L'état liquide surfondu	11
1.2.1 Relaxation structurale	12
1.2.1.1 Réponse en fonction du temps	12
1.2.1.2 Réponse en fonction de la fréquence	14
1.2.2 Hétérogénéité de la dynamique	19
1.2.2.1 Non resonant Hole Burning	20
1.2.2.2 Le scénario des hétérogénéités dynamiques	26
1.3 L'état vitreux	29
1.3.1 Vieillissement simple	30
1.3.2 Vieillissement des observables physiques : 2 exemples	30
1.3.2.1 Fonction intermédiaire de diffusion	31
1.3.2.2 Susceptibilité diélectrique linéaire	31
1.3.3 Effets mémoire et rajeunissement	36
1.3.4 Température effective	37

1.3.5	Température fictive	39
1.3.6	L'exemple des verres de spin	41
1.3.6.1	Les verres de spin canoniques et les autres	43
1.3.6.2	Une transition de phase thermodynamique	43
1.3.6.3	Vieillissement, rajeunissement et mémoire	45
1.3.6.4	Verres de spins et verres structuraux	47
1.4	Quelques repères théoriques	48
1.4.1	Les modèles à contraintes cinétiques	49
1.4.2	La théorie des domaines limités par la frustration	50
1.4.3	Vers la théorie de transition aléatoire de premier ordre	52
1.4.3.1	L'argument d'Adam-Gibbs	52
1.4.3.2	La théorie de couplage de modes	54
1.4.3.3	Le modèle à $p - spin$ sphérique	57
1.4.3.4	The Random First Order Theory	59
1.5	Mesure de N_{corr}	61
1.5.1	Fonction de corrélation à quatre points	61
1.5.2	Evaluation de N_{corr} à partir d'une réponse linéaire	64
1.5.3	Evaluation de N_{corr} à partir d'une réponse non linéaire	67
1.5.3.1	A l'équilibre à $T > T_g$	67
1.5.3.2	Hors équilibre à $T < T_g$	70
2	Principaux aspects expérimentaux	73
2.1	Principe de l'expérience	74
2.1.1	Quantités mesurées	74
2.1.1.1	Réponses linéaires et non linéaires	74
2.1.1.2	Intensité et susceptibilités	75
2.1.2	Diélectrique utilisé	76
2.1.3	Sensibilité requise	77
2.2	Dispositif expérimental	78

2.2.1	Elaboration des condensateurs de mesure	79
2.2.1.1	Choix des électrodes	79
2.2.1.2	Réalisation des espaceurs	81
2.2.1.3	Bilan	86
2.2.2	Montage des condensateurs dans la cellule de mesure	88
2.2.3	Une expérience à basse température	90
2.2.3.1	Principe de fonctionnement du cryostat	90
2.2.3.2	Régulation en température	91
2.3	Electronique de mesure	93
2.3.1	Non-linéarités des appareils de mesure	93
2.3.1.1	Détection synchrone	93
2.3.1.2	Source de tension et amplificateurs	94
2.3.2	Circuits de mesure	96
2.3.2.1	Circuit le plus simple possible	98
2.3.2.2	Filtre en double T	99
2.3.2.3	Pont de mesure à deux échantillons	101
2.4	Résultats bruts	104
2.4.1	Mesure de la susceptibilité linéaire à et hors équilibre	104
2.4.2	Mesure des susceptibilités non linéaires	107
2.4.2.1	Mesure de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ à l'équilibre	107
2.4.2.2	Mesure de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ hors équilibre	110
2.4.2.3	Mesure de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ à l'équilibre	111

3 Mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ à l'équilibre	113
3.1 Du signal mesuré à N_{corr}	114
3.1.1 Calcul de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ à partir de la tension mesurée	115
3.1.2 De la tension mesurée à $N_{corr;3,1}K(\omega\tau_\alpha(T))$ et $N_{corr;3,3}H(\omega\tau_\alpha(T))$	116
3.1.3 Précision de la mesure et des paramètres	117
3.1.3.1 Précision de la mesure	118
3.1.3.2 Précision avec laquelle sont connus les paramètres	118
3.2 Prédictions théoriques	124
3.2.1 Susceptibilités non linéaires et fonction de réponse	125
3.2.2 Prédictions théoriques concernant $\chi_{3,3}(\omega, T)$	126
3.2.3 Prédictions théoriques concernant $\chi_{3,1}(\omega, T)$	129
3.2.4 Limites de la comparaison aux résultats expérimentaux	131
3.2.5 Bilan	132
3.3 Evolution de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ en ω et en T	133
3.3.1 Evolution de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ en fréquence	133
3.3.2 Evolution de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ en température	138
3.4 Ecarts à la courbe maîtresse de $\chi_{3,3}(\omega, T)$	141
3.4.1 Présentation et comparaison avec les résultats précédents	142
3.4.2 Ecarts à la courbe maîtresse visibles à hautes fréquences	145
3.4.2.1 Variation en température de l'exposant b	146
3.4.2.2 Présence d'une seconde décroissance en loi de puissance .	149
3.4.3 Ecarts à la courbe maîtresse visibles à basses fréquences	153
3.4.3.1 Présence d'une contribution triviale non négligeable . . .	153
3.4.3.2 Vers une modélisation de la contribution triviale	155
3.4.3.3 Impact de la contribution triviale sur $\max_\omega X_{3,3}(\omega, T) $.	157
3.4.3.4 Tentative d'extraction de la contribution triviale	158
3.5 Evolution de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ en ω et en T	161
3.5.1 Evolution de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ en fréquence	161
3.5.2 Evolution de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ en température	165
3.5.3 Comparaison aux mesures sous champ fort	166
3.6 Comparaison entre $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et $\chi_{3,1}(\omega, T)$, discussion	168
3.6.1 Evolution en fréquence	169
3.6.2 Evolution en température	171
3.6.3 Conclusion	177

4	Echauffement homogène et comparaison au Box Model	179
4.1	Principe des comparaisons	180
4.2	Echauffement homogène	181
4.2.1	Réponse non linéaire induite par l'échauffement homogène	181
4.2.1.1	Sans amortissement	182
4.2.1.2	Avec amortissement	185
4.2.2	Résultats	187
4.2.2.1	Cas d'un seul échantillon	187
4.2.2.2	Cas du pont de mesure à deux échantillons	189
4.2.2.3	Impact de $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ sur $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurée	191
4.2.3	Discussion	194
4.2.3.1	Mise en évidence de l'amortissement	195
4.2.3.2	Impact de $X_{3,1;EH}(\omega, T)$ sur $X_{3,1}(\omega, T)$ mesurée	198
4.3	Comparaison au Box Model	200
4.3.1	Présentation de notre version du Box Model	200
4.3.1.1	Calcul de δT_{dh} et de δT_{ph}	201
4.3.1.2	Calcul de la réponse non linéaire	205
4.3.2	Résultats	208
4.3.2.1	Conditions de simulation	208
4.3.2.2	Comparaison entre $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ et $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurée .	208
4.3.2.3	Rôle du bain de phonons	214
4.3.3	Discussion	215
4.3.3.1	Calcul de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ dans le cas TTS	215
4.3.3.2	Dépendance en T de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ dans le cas non TTS	217
4.3.3.3	Succès variable du Box Model	220
4.4	Bilan	223
4.4.1	Echauffement homogène	223
4.4.2	Comparaison au Box Model	224

5 Mesures de $\chi_{3,3}(\omega)$ hors équilibre	227
5.1 Du signal mesuré à N_{corr}	228
5.1.1 Calcul de $\chi_{3,3}(\omega, t_{age})$ à partir de la tension mesurée	228
5.1.2 De la tension mesurée à $N_{corr;3,3}(t_{age})\tilde{H}(\omega\tau_\alpha(t_{age}))$	230
5.1.3 Précision de la mesure et des paramètres	232
5.1.3.1 Précision de la mesure	232
5.1.3.2 Précision avec laquelle sont connus les paramètres	235
5.2 Vieillissement simple de $\chi_1(\omega)$ et de $\chi_{3,3}(\omega)$	237
5.2.1 Détermination de f_α^{eq} et de T_g	237
5.2.2 Etude du vieillissement simple de $\chi_1(\omega)$	238
5.2.3 Etude du vieillissement simple de $\chi_{3,3}(\omega)$	240
5.3 Augmentation de N_{corr} avec l'âge du système	244
5.3.1 Vieillissement et augmentation de $\tau_\alpha(t_{age})$	244
5.3.2 Estimation de $N_{corr}(t_{age})$	250
5.3.3 Conclusion	254
Conclusion	257
Bibliographie	260

Introduction

Les matériaux vitreux, tels que les verres minéraux constituant les vitres des fenêtres ou les verres organiques (souvent à base de polymères) à partir desquels sont fabriqués les matières plastiques, sont quotidiennement utilisés par des milliards d'êtres humains. Leurs procédures de fabrication sont bien maîtrisées et ces produits sont sans cesse améliorés. Il est donc étonnant que la compréhension fine de la transition vitreuse et de l'état vitreux soient encore aujourd'hui des questions fondamentales de la physico-chimie de la matière condensée.

Un verre est un système complexe archétypique. Les systèmes dits complexes sont, par définition, difficiles à décrire. Cette difficulté vient du fait que ce sont des systèmes frustrés. La frustration est induite par l'existence de contraintes antagonistes qui empêchent les particules (atomes, molécules, ...) d'évoluer vers une configuration d'énergie minimale par une simple optimisation des structures locales. Notons que cet effet est présent dans des systèmes à priori très différents : les liquides simples (qui formeront les verres structuraux aussi nommés verres moléculaires), les polymères, les colloïdes, les granulaires, ... La notion de verre n'est pas propre à la matière condensée. En effet, cette notion peut être étendue à des domaines plus abstraits comme la théorie des jeux ou l'optimisation combinatoire. De plus, certains outils théoriques développés pour comprendre la transition vitreuse des liquides peuvent s'appliquer à l'étude des marchés financiers.

Les verres étudiés dans cette thèse sont obtenus par refroidissement rapide d'un liquide simple. Lors de ce refroidissement, le liquide va passer sous sa température de cristallisation sans former le cristal correspondant : il est alors dans un état métastable appelé liquide surfondu. Lorsqu'on abaisse la température du liquide surfondu, le temps de relaxation du système augmente extrêmement vite : la dynamique ralentit, le système devient visqueux. La température à laquelle la valeur du temps de relaxation dépasse les temps expérimentaux typiques est appelée température de transition vitreuse. Elle est notée T_g . En dessous de cette température, le système nous apparaît solide : c'est un verre. Il ressemble aux solides cristallins de par sa rigidité mécanique et aux liquides de par sa structure qui montre un désordre local similaire.

Comprendre la nature de la transition vitreuse est difficile car cette transition n'est pas une transition de phase classique de la thermodynamique. En effet, dans l'état vitreux, un matériau est en réalité un système hors équilibre : ses propriétés évoluent dans le temps sans intervention extérieure, on dit que le système vieillit. Son temps de relaxation augmente au fil du temps i.e. sa dynamique ralentit.

Près d'une transition de phase usuelle, l'augmentation du temps de relaxation est induite par la croissance d'une longueur de corrélation. A l'approche de la transition vitreuse, la recherche d'une longueur de corrélation statique via l'étude de fonctions de corrélation à deux points n'a pas mis en évidence des changements structuraux qualitatifs près de T_g . Le caractère hétérogène de la dynamique des liquides surfondus dits fragiles a permis de proposer qu'il pourrait exister une **longueur de corrélation dynamique**. Pour l'étudier, il faut utiliser des fonctions de corrélation d'ordre supérieur à deux. De telles fonctions ne sont pas directement mesurables dans les liquides simples car elles nécessitent de « filmer » les molécules, c'est à dire de mesurer leurs positions à la fois dans l'espace et dans le temps. En 2005, Bouchaud et Biroli [1] ont montré que la fonction de corrélation à quatre points était reliée, via un théorème de fluctuation-dissipation généralisé, à une observable macroscopique nommée $\chi_3(t, t', t'')$. Il s'agit de la **susceptibilité non linéaire à l'ordre trois** des systèmes présentant une transition vitreuse. De plus, Bouchaud et Biroli ont établi, en utilisant des arguments théoriques très généraux, un lien direct entre la longueur de corrélation dynamique ξ_{dyn} et la transformée de Fourier de la susceptibilité $\chi_3(t, t', t'')$.

L'expérience sur laquelle j'ai travaillé permet de mesurer deux susceptibilités diélectriques non linéaires du troisième ordre. Bien que leurs mesures soient difficiles, elles nous ont permis de mettre en évidence que le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées $N_{corr} \propto \xi_{dyn}^3$ augmente lorsque la température diminue vers la température de transition vitreuse T_g . La prédiction théorique de Bouchaud et Biroli pouvant être étendue à l'état vitreux [1], nous avons réalisées des expériences de vieillissement simple. Ces expériences montrent que le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} croît quand le verre vieillit.

Cette thèse s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre est une introduction à la transition vitreuse décrivant les principales caractéristiques des états liquides surfondus et vitreux. Il comprend aussi un bref aperçu des différentes théories construites pour expliciter la transition vitreuse. Enfin, il introduit les outils théoriques développés afin de pouvoir déterminer la longueur de corrélation dynamique. Le deuxième chapitre décrit le principe de l'expérience ainsi que le dispositif expérimental utilisé. Il se termine par la présentation des mesures brutes. Le troisième chapitre est dédié à la présentation des mesures réalisées dans l'état liquide surfondu. Deux susceptibilités diélectriques non linéaires équivalentes ont été étudiées. Les résultats obtenus sont comparés. Les différences sont expliquées. Notons que ces résultats sont aussi comparés à des prédictions théoriques effectuées dans le cadre de la théorie de couplage de modes bien que les mesures aient été acquises dans une gamme de température où cette théorie n'est plus valide. La théorie de couplage de modes offre l'avantage de pouvoir mener des calculs détaillés. Ces derniers seront considérés comme un guide qualitatif pour la discussion de nos résultats. Dans le quatrième chapitre nous montrerons que nos mesures à $T > T_g$ sont exemptes de toutes contributions parasites dues à l'échauffement du liquide surfondu durant les expériences. Dans un second temps, nous comparerons nos mesures à $T > T_g$ aux prédictions du Box Model. Ce modèle, initialement construit pour expliquer les expériences de spectroscopies diélectriques de Non resonant Hole Burning, peut donner des prédictions pour toutes les expériences non linéaires. Le cinquième chapitre est centré sur l'étude de l'état vitreux. Les mesures acquises au cours de trempes thermiques seront présentées et discutées.

Chapitre 1

La transition vitreuse

Introduction L’objectif de ce premier chapitre est de présenter le contexte dans lequel s’inscrit cette thèse. Notre présentation de « l’état de l’art » sera focalisée sur ce qui concerne les verres structuraux puisque les mesures réalisées durant cette thèse ont été acquises sur un verre structural archétypique : le glycérol. Ce premier chapitre explicite de nombreux concepts différents utiles pour la compréhension de la suite du manuscrit. Le lecteur familier des systèmes vitreux peut se rendre directement à la section 1.5 qui présente les outils théoriques utilisés pour interpréter nos données.

Plan du chapitre Ce chapitre est découpé en cinq parties. Dans la première partie, les principales caractéristiques phénoménologiques de la transition vitreuse seront discutées. Nous verrons que le ralentissement de la dynamique des liquides surfondus peut être reliée à la croissance d’une longueur de corrélation dynamique ξ_{dyn} . Les parties 2 et 3 sont respectivement consacrée à l’étude de l’état liquide surfondu et à l’étude de l’état vitreux. Dans la deuxième partie, la question de l’hétérogénéité de la dynamique sera posée et le scénario des hétérogénéités dynamiques sera expliqué, scénario (à priori) valide de part et d’autre de la température de transition vitreuse T_g . La troisième partie sera principalement dédiée à la description du phénomène de vieillissement des observables physiques, car c’est le principal élément nouveau observable au dessous de T_g . Les concepts de température effective et de température fictive seront décrits. Enfin, une analogie avec les verres de spins sera effectuée. La quatrième partie est consacrée à la description de quelques modèles théoriques. Dans la cinquième partie, les outils théoriques développés afin de mesurer la longueur de corrélation dynamique ξ_{dyn} seront exposés. Nous verrons comment il est possible de les relier à des observables macroscopiques.

1.1 Du liquide surfondu au verre

Dans cette section, nous allons décrire les principales caractéristiques phénoménologiques de la transition vitreuse. Soulignons que nous restreindrons notre étude au cas

des verres structuraux (à base d'oxyde, de composés organiques, ...) obtenus par refroidissement rapide d'un liquide bien que la trempe thermique ne soit pas la seule méthode permettant de fabriquer un verre. En effet, il existe environ 14 procédés différents permettant de fabriquer un verre à base de silice [2]. Citons par exemple les méthodes de compression isotherme rapide, de condensation de vapeur sur une paroi froide ou d'irradiation d'un cristal.

Cette section comporte quatre parties. Dans la première partie, nous expliquerons comment il est possible d'obtenir un verre en refroidissant rapidement un liquide. Les principales caractéristiques des liquides surfondus et des verres seront aussi présentées. Notons que la phénoménologie de ces deux états sera décrite respectivement dans les sections 1.2 et 1.3. Dans la seconde partie, nous présenterons l'un des aspects les plus importants de la transition vitreuse : le ralentissement de la dynamique des liquides surfondus aussi appelé ralentissement visqueux. Ensuite, nous discuterons la possibilité d'un lien entre ce ralentissement de la dynamique et l'organisation structurale des systèmes près de T_g . Enfin, nous présenterons l'évolution de l'entropie dans les liquides surfondus qui constitue la seule signature thermodynamique notable de la transition vitreuse.

1.1.1 Trempe rapide d'un liquide

Considérons un liquide simple et refroidissons le à pression constante. Sa viscosité, notée η , augmente lorsque la température diminue, c'est à dire que sa capacité à s'écouler est meilleure à haute qu'à basse température.

Cristallisation Lorsque l'on refroidit un tel liquide, il présente généralement une transition de phase du premier ordre à une température T_f où le système passe dans une phase cristalline. Cet événement se caractérise par une discontinuité à T_f des variables thermodynamiques du système, telles que le volume spécifique V_s ou l'enthalpie H (confère figure 1.1). A T_f , l'enthalpie de l'état liquide est plus grande que celle du cristal car c'est ce dernier qui est le plus stable thermodynamiquement. De plus, la cristallisation s'accompagne d'un changement structural important. En effet, alors que dans l'état liquide les molécules sont désordonnées et que seul un ordre à courte distance est présent, dans un solide cristallin les molécules sont arrangées de façon périodique suivant un ordre à longue distance.

Transition vitreuse Si l'on refroidit le liquide suffisamment rapidement (quelques Kelvins par minute pour les composés organiques), la cristallisation peut être évitée. Le système reste liquide à une température inférieure à T_f : il est alors dans un état appelé liquide surfondu (ou parfois précurseur). Aucune discontinuité du volume spécifique et de l'enthalpie n'est alors observé à T_f et leurs pentes restent inchangées. Comme l'enthalpie du liquide surfondu est plus élevée que celle du cristal mais que dans le liquide surfondu l'équilibre thermodynamique est atteint, on dit que ce dernier est dans un état métastable. D'un point de vue dynamique, le liquide surfondu peut être considéré comme étant dans un état d'équilibre local : si la température ne change pas, les valeurs des

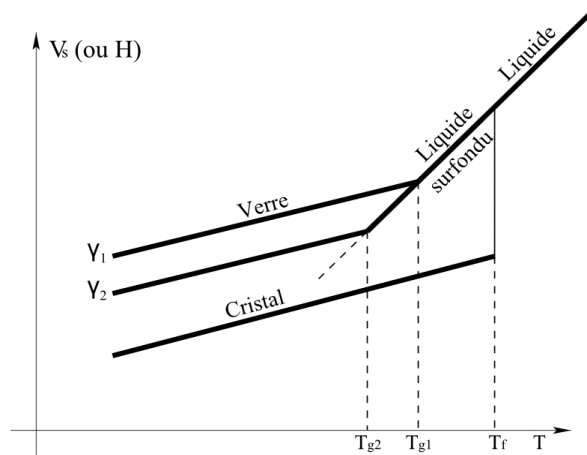


FIGURE 1.1 – **Diagramme de phase schématisé d'un matériau vitrifiable.** L'évolution du volume spécifique V_s (ou de l'enthalpie H) en fonction de la température est schématisée. Alors qu'à la température de cristallisation T_f une discontinuité de ces grandeurs thermodynamiques est observée, à la température de transition vitreuse T_g seul un changement de pente a lieu. De plus, T_g dépend de la vitesse de refroidissement γ . Pour $\gamma_1 > \gamma_2$, $T_{g1} > T_{g2}$: plus la trempe est rapide, plus le volume est grand et T_g élevée puisque le liquide n'a pas le temps de se réorganiser.

observables macroscopiques n'évoluent pas, l'hypothèse de stationnarité est valable et le théorème de fluctuation-dissipation s'applique. Enfin, notons qu'en prenant les précautions adéquates (voir section 2.4.1), il est possible de maintenir un système dans l'état liquide surfondu sur des temps longs.

Si l'on diminue encore la température du liquide surfondu, sa viscosité augmente très fortement et il devient alors solide d'un point de vue macroscopique : le système se fige. La température de transition vitreuse T_g est définie comme la température à laquelle le système devient « trop » visqueux pour couler en un temps raisonnable. La définition de T_g est arbitraire et plusieurs conventions existent. Nous définissons T_g comme la température à laquelle la viscosité du liquide surfondu atteint la valeur de $10^{13} \text{ Poises} = 10^{12} \text{ Pa.s}$, ce qui correspond à des temps de relaxation de l'ordre de 100s déjà longs à l'échelle humaine. En-dessous de T_g , le système est dans un état hors équilibre appelé état vitreux. Comme l'illustre la figure 1.1, la transition vitreuse s'accompagne d'un changement de pente dans la dépendance en température du volume spécifique et de l'enthalpie. Notons que leurs grandeurs dérivées changent brutalement autour de T_g . Ainsi, on parle de « saut » de capacité calorifique, par exemple.

Afin de comprendre pourquoi un liquide de forte viscosité nous apparaît solide sur des temps d'observations courts i.e. de l'ordre de l'heure ou d'une journée, il est intéressant d'étudier « The pitch drop experiment » : confère figure 1.2.

L'état vitreux Les verres ressemblent aux solides cristallins de par leur rigidité mécanique et aux liquides de par leur capacité à couler. Ainsi, le verre qui nous apparaît

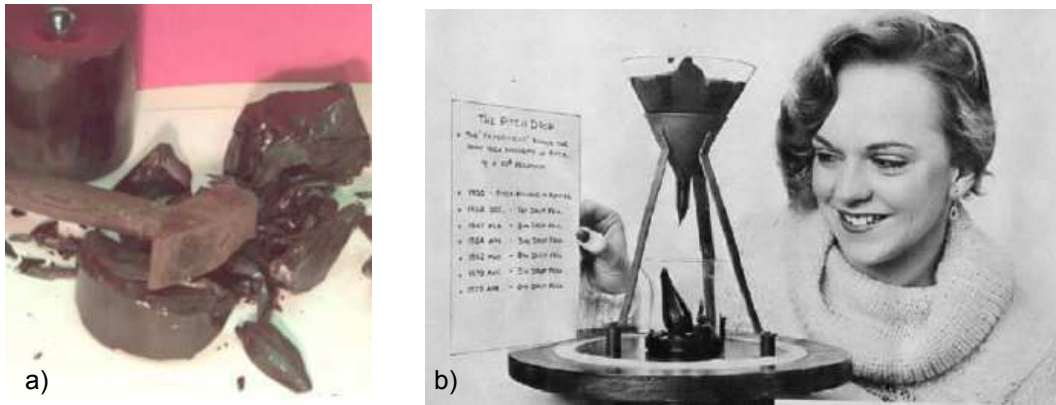


FIGURE 1.2 – « *The pitch drop experiment* » : Cette célèbre expérience menée à l'Université de Queensland, en Australie, porte sur l'étude d'un liquide très visqueux. Il s'agit du bitume dont la viscosité à température ambiante vaut environ 10^8 Pa.s et qui, sur des échelles de temps d'observation habituelles, nous apparaît solide. En effet, le bitume peut être brisé en plusieurs morceaux par un marteau (voir figure a)). En 1927, le Pr. T. Parnell décida de mettre en évidence qu'un tel liquide pouvait aussi s'écouler sur des temps longs. Pour ce faire, il plaça du bitume dans un entonnoir fermé et ouvrit le col d'écoulement de cet entonnoir en 1930. Le bitume commença à s'écouler très lentement hors de l'entonnoir : la première goutte tomba en 1938 ! Tous les 8 ou 10 ans, une nouvelle goutte tombe. La photographie b) a été prise juste après que la sixième goutte soit tombée en 1979. Cette expérience est toujours en cours. La prochaine goutte est attendue pour 2013. Le Pr. Parnell ne put voir tomber que deux gouttes avant sa mort. Il reçut à titre posthume le prix IgNobel en 2005.

solide et stable n'est (peut être) en fait qu'un système de viscosité très grande mais finie qui évolue avec une cinétique excessivement lente. Les observables physiques d'un tel système évoluent donc avec le temps : on dit que le système vieillit. Cette évolution est due au fait que le système relaxe vers un état d'équilibre avec un temps caractéristique bien supérieur aux temps d'observation standards. Enfin, notons que contrairement aux systèmes forcés, un verre reste hors d'équilibre sur des temps très longs sans intervention extérieure.

Influence de la vitesse de trempe Contrairement aux transitions de phase usuelles, la température de transition vitreuse dépend de la vitesse de refroidissement $\gamma = -\frac{1}{T} \frac{dT}{dt}$. La transition vitreuse résulte de la compétition entre deux échelles de temps : celui lié à la vitesse de trempe qui est indépendant de la température et le temps de relaxation structural τ_α qui augmente lorsque la température diminue. L'augmentation de τ_α est liée à la croissance de la viscosité η via la relation de Maxwell : $\tau_\alpha = \frac{\eta}{G_\infty}$ avec G_∞ le module élastique de cisaillement instantané. Tant que τ_α est suffisamment petit, les molécules ont le temps de se réarranger avant que la température ne diminue à nouveau. Cette réorganisation permet l'équilibration du système qui reste dans l'état liquide surfondu. Plus τ_α augmente et plus les molécules relaxent lentement. Lorsque l'équilibre ne peut plus être atteint sur une échelle de temps de l'ordre de γ^{-1} , le système tombe dans un état hors équilibre. De ce fait, comme l'illustre la figure 1.1, plus la trempe est rapide, plus la température à laquelle le système tombe dans un état hors équilibre est élevée. Deux verres obtenus avec des vitesses de trempe différentes présenteront des propriétés et une

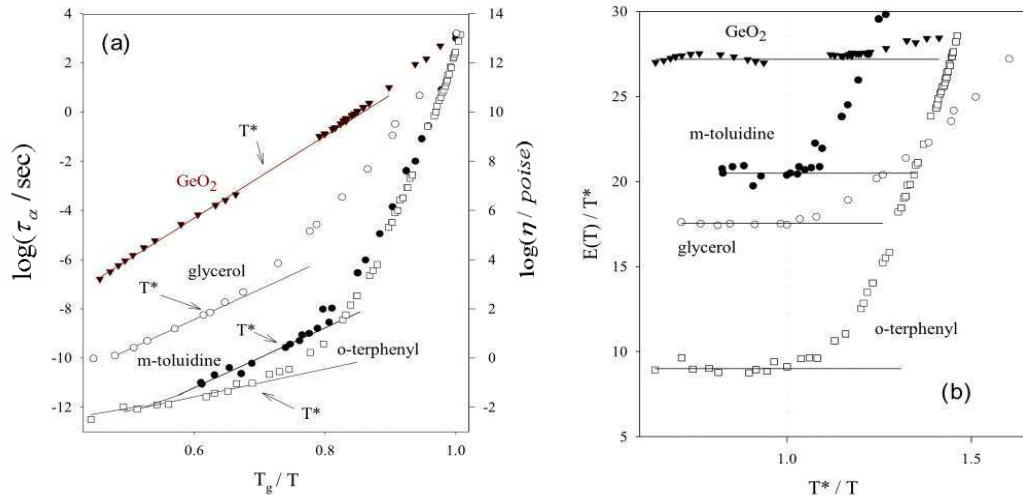


FIGURE 1.3 – **Ralentissement visqueux et énergie d’activation.** Le graphique (a) dit diagramme d’Angell représente les temps de relaxation (directement proportionnels à la viscosité) de différents liquides surfondus en fonction de T_g/T . Les lignes continues symbolisent une loi d’Arrhénius. Le diagramme (b) présente les mêmes données en terme d’énergie d’activation qui varie avec la température. Alors que pour les verres forts tel que GeO_2 , τ_α croît logarithmiquement et que l’énergie d’activation varie peu, pour les verres fragiles comme le glycérol τ_α augmente de plus en plus vite au fur et à mesure que la température diminue vers T_g et l’énergie d’activation augmente à partir de la température dite de cross-over T^* . D’après [4].

structure légèrement différentes. Soulignons que la trempe rapide d’un liquide ne laisse pas le temps aux particules de s’organiser en un arrangement cristallin et que l’état vitreux dépend de l’histoire thermique du matériau, puisqu’il reflète la configuration microscopique figée au passage de T_g .

1.1.2 Ralentissement de la dynamique et coopérativité

Pour un liquide simple et des températures $T > T_f$, le temps de relaxation τ_α est de l’ordre de la picoseconde [3]. Les molécules bougent donc rapidement et font des mouvements qui ressemblent à des trajectoires de particules browniennes. Dans le régime surfondu, une décroissance de température d’un facteur 2 peut entraîner une augmentation de τ_α de plus de dix décades comme le montre la figure 1.3a. Cette augmentation importante pourrait être assimilée à un ralentissement critique associé à une transition de phase du second ordre. Mais ce n’est pas le cas car ce ralentissement est beaucoup plus lent que celui observé dans les transitions du second ordre pour lesquelles le temps de relaxation diverge en suivant une loi de puissance en $T - T_C$ (où T_C est la température à laquelle se produit la transition de phase). En fait, le ralentissement a lieu sur un intervalle de température cent fois plus grand que dans le cas d’une transition de phase du second ordre. Expérimentalement (ou numériquement), on ne peut donc pas suffisamment se rapprocher d’une hypothétique température critique T_C pour démontrer l’existence d’une transition de phase.

Fragilité Pour comparer facilement l'augmentation de $\tau_\alpha(T)$ de différents systèmes, Angell [5] a proposé de représenter le logarithme du temps de relaxation en fonction de la température de transition vitreuse de chaque système divisée par la température. Le graphique obtenu dit diagramme d'Angell est présenté sur la figure 1.3a. Les courbes décrivant les différents systèmes ne se superposent pas en une seule courbe maîtresse. On peut distinguer deux comportements différents : les verres forts comme GeO_2 pour lequel τ_α croît comme une simple loi d'Arrhénius et les verres fragiles tel que le glycérol dont la croissance de $\log(\tau_\alpha)$ s'accélère à l'approche de T_g . Une des définitions possibles de la fragilité m consiste à calculer la valeur de la pente de ces courbes au niveau de T_g :

$$m = \left. \frac{d \log \tau_\alpha}{dT_g/T} \right|_{T=T_g} \quad (1.1)$$

La fragilité m varie entre 16 pour les liquides les plus forts (SiO_2 ou GeO_2) et 200 pour les verres très fragiles comme certains polymères. m vaut environ 50 à 90 pour les liquides organiques (parmi lesquels le glycérol). Soulignons que la dépendance en température de τ_α et donc la fragilité dépendent peu de la manière dont τ_α a été mesuré (par rhéologie, via le suivi de la chaleur spécifique ou par spectroscopie diélectrique), voir [6] et références internes pour une étude détaillée.

Liquides forts La croissance du temps de relaxation structural τ_α suit une loi d'Arrhénius :

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp \frac{E_a}{k_B T} \quad (1.2)$$

avec τ_0 la limite haute température du temps de relaxation, k_B la constante de Boltzmann et E_a l'énergie d'activation, indépendante de la température. Ce type de processus, dit thermiquement activé, correspond aux situations où le système passe d'un minimum d'énergie à un autre en passant par un état de haute énergie qui définit alors une unique barrière énergétique appelée énergie d'activation. Cette dernière est associée à l'énergie nécessaire pour briser une liaison interatomique dans les réseaux tridimensionnels tels que la silice.

Liquides fragiles Comme l'illustre la figure 1.3a, la dépendance en température du temps de relaxation de ces liquides présente deux régimes séparés par une température dite de cross-over T^* . Ainsi, pour $T < T^*$, le logarithme de τ_α varie linéairement en $1/T$ et peut être décrit par une loi d'Arrhénius tandis qu'au delà de T^* , la croissance de τ_α s'accélère. Elle suit une loi dite de super-Arrhénius. Pour décrire ce régime, on peut étendre le concept d'énergie d'activation, mais celle-ci dépend alors de la température :

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp \frac{E_a(T)}{k_B T} \quad (1.3)$$

où $E_a(T)$ est une énergie d'activation effective qui augmente quand la température diminue, comme le montre la figure 1.3b. Cette augmentation de l'énergie d'activation effective est une caractéristique centrale de la transition vitreuse. Près de T_g , $E_a(T)$ peut atteindre des valeurs proches de $30k_B T$. De telles valeurs d'énergie d'activation effective peuvent s'expliquer par la présence de processus coopératifs qui font intervenir

un grand nombre de molécules à la fois. Ainsi, l'augmentation de l'énergie d'activation effective traduirait le caractère de plus en plus collectif de la dynamique à l'approche de la transition vitreuse : lorsque la température diminuerait, le mouvement individuel des molécules observables à haute température serait remplacé par le déplacement d'un groupe de molécules corrélées et plus la température serait basse, plus le nombre de molécules corrélées augmenterait. L'abaissement de la température s'accompagnerait donc de l'augmentation du nombre de particules corrélées qu'il faut déplacer pour permettre à une seule particule de diffuser et de relaxer [1]. Cela nécessiterait de plus en plus d'énergie et de temps (inversement proportionnel au poids de Boltzmann).

C'est d'ailleurs cette coopérativité qui pourrait expliquer la relative universalité de la transition vitreuse, les détails microscopiques du système s'effaçant devant l'aspect collectif. Nous reviendrons sur cette image de paquets de molécules dont les évolutions dynamiques sont corrélées car l'objectif de cette thèse était de mesurer une grandeur directement proportionnelle au nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées dans ces paquets et de suivre son évolution en température dans le régime liquide surfondu ainsi que sa dépendance temporelle dans l'état vitreux. Notons que ce nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées définit une longueur de corrélation dynamique ξ_{dyn} .

Loi de Vogel-Fulcher-Tamann (VFT) Pour les liquides fragiles, dans la gamme $T < T^*$, les données expérimentales présentées dans la figure 1.3a peuvent être décrites de différentes manières, mais le plus souvent, elles sont ajustées par la loi empirique de Vogel-Fulcher-Tamann :

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp \frac{DT_{VFT}}{T - T_{VFT}} \quad (1.4)$$

où D représente le changement de la courbure de $\tau_\alpha(T)$ équivalent à une mesure de la fragilité et $T_{VFT} = T_0 < T_g$ est la température où le temps de relaxation et l'énergie d'activation divergent [7]. Cela suggère l'existence d'une transition de phase proprement thermodynamique vers un verre idéal à T_0 , dont l'accès expérimental serait rendu impossible en raison des trop longs temps de relaxation. Un verre idéal est un solide, à l'équilibre, mais dont l'ordre ne serait pas cristallin. L'existence d'une telle phase est un sujet de controverse car différentes lois contenant des hypothèses physiques différentes s'ajustent tout aussi bien aux données [7]. Dans la section 1.4, nous verrons que toutes les théories décrivant la transition vitreuse ne prédisent pas une telle transition.

1.1.3 Lien entre structure et dynamique

Dans la section précédente, nous avons mis en évidence l'importance des effets dynamiques i.e. du ralentissement des mouvements moléculaires aussi appelé ralentissement visqueux. Par analogie avec le ralentissement critique des transitions de phase usuelles, il est tentant d'associer l'augmentation du temps de relaxation τ_α à une augmentation de la longueur des corrélations spatiales dans le liquide surfondu.

Toutefois, mettre en évidence l'augmentation d'une longueur de corrélation statique à l'approche de la transition vitreuse semble difficile. En effet, la transition vitreuse

n'est pas accompagnée d'un changement de structure connu. C'est du moins ce qu'indique l'étude des fonctions de corrélation à deux points standards telle que le facteur de structure statique $S(Q)$. La figure 1.4 représente le facteur de structure statique de la *m-toluidine* mesuré par diffusion inélastique de neutron à trois températures différentes : $175K$ ($T < T_g$), $191K$ ($T_g < T < T_f$) et $248K$ ($T > T_f$). Les trois spectres sont quasiment superposables : la température affecte seulement la position du premier pic de $S(Q)$. En effet, lorsque la température diminue, la densité du système augmente ce qui induit un décalage de ce pic vers les petits vecteurs d'onde. Nous en concluons que la structure du liquide « normal » est identique à celle du liquide surfondu et à celle du verre. Au-dessous de la transition vitreuse, l'ordre reste local : contrairement à ce qui se produit lors de la cristallisation, aucun ordre à longue distance n'apparaît. Dans le verre, il n'existe pas de cristallites qui se traduiraient par l'existence d'un réseau de pics de diffusion d'autant plus élargis que les cristallites seraient fines. Un verre semble donc avoir le même agencement atomique que son liquide précurseur. Pourtant, il est considéré comme étant un solide puisque il en possède les propriétés mécaniques. C'est pourquoi le verre est nommé solide amorphe.

Soulignons que des arguments théoriques récents et relativement généraux [8] montrent la nécessité de l'existence et de la croissance d'une longueur de corrélation statique ξ_{stat} lorsque le temps de relaxation du système augmente. Cependant, si la croissance d'une longueur de corrélation statique a pu être mise en évidence numériquement via des fonctions de corrélation d'ordre élevé, de type « point-to-set » [9, 10] (voir [11] pour une revue), cette longueur n'est pour l'instant par reliée à une observable macroscopique et n'a donc pas encore pu être observée expérimentalement dans les verres structuraux. De plus, l'interprétation physique de ξ_{stat} en terme de structure du liquide et le lien entre longueurs de corrélation statique et dynamique ne sont pas encore établis. Notons toutefois que l'on peut supposer que si les molécules sont statiquement corrélées sur une longueur ξ_{stat} , alors elles pourraient être dynamiquement corrélées sur une longueur $\xi_{dyn} \geq \xi_{stat}$ [12]. Enfin soulignons qu'aucun consensus n'est établi sur le lien entre la structure locale du verre et la présence de corrélations dynamiques entre molécules et ce malgré les progrès récents sur ce sujet initiés par Widmer-Cooper *et al* [13].

1.1.4 Lien entre cinétique et thermodynamique

L'étude des observables physiques des liquides surfondus ne permet pas de mettre en évidence une transition de phase thermodynamique à la température de transition vitreuse T_g . La transition vitreuse paraît être un phénomène dominé par des effets purement dynamiques : c'est un événement cinétique qui dépend des échelles de temps expérimentales et de réarrangement du système [15]. Nous pouvons cependant nous demander si la transition vitreuse pourrait être pilotée par une transition de phase thermodynamique sous-jacente que nous ne détectons pas.

L'idée de relier la transition vitreuse à une transition de phase sous-jacente date des travaux de Kauzmann [16]. Ce dernier a étudié la seule quantité statique d'équilibre qui varie de manière significative entre la température de cristallisation et T_g : l'entropie S . En effet, l'entropie du liquide surfondu $S_{liquide}$ décroît plus rapidement que celle du cristal

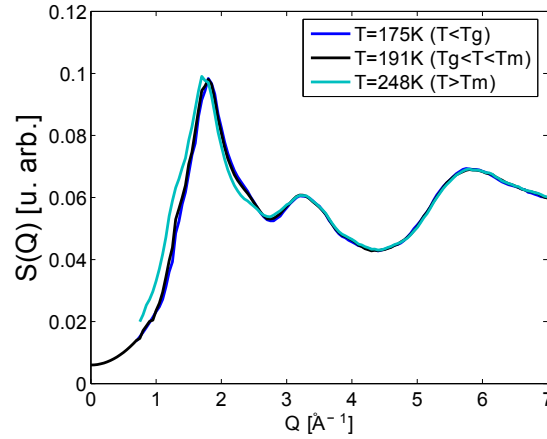


FIGURE 1.4 – **Aucun changement structural notable n'est visible à T_g .** Le facteur de structure statique de la *m*-toluidine a été mesurée à trois températures différentes représentant les états liquide, liquide surfondu et vitreux. Le premier pic correspond au premier voisin, bien défini. Les pics suivants sont plus larges et moins intenses, signe que l'ordre local laisse place à du désordre à grande distance. Le verre est un solide amorphe : il possède le même agencement atomique que son liquide précurseur. Notons que sur cette figure T_f est notée T_m . D'après [14].

$S_{cristal}$ lorsque la température diminue. Pour les liquides fragiles, une extrapolation des données conduit à l'annulation de la différence ΔS entre l'entropie du liquide et celle du cristal pour une température non nulle nommée température de Kauzmann et notée T_K . ΔS est l'entropie de configuration et est calculée en supposant que l'entropie de vibration du liquide soit égale à celle du cristal. L'annulation de ΔS signifie que l'entropie configurationnelle s'annulerait en T_K . Ce résultat couplé au fait que la température T_K est, pour la plupart des liquides vitrifiables, très proche de T_0 qui est la température à laquelle la loi de VFT diverge [17], suggère la possibilité de l'existence d'une transition de phase du second ordre à $T_0 \sim T_K$.

Paradoxe de Kauzmann Kauzmann pensait qu'en pratique la situation où l'entropie de configuration s'annule n'était jamais atteinte car, pour $T < T_K$, l'entropie du liquide surfondu désordonné est inférieure à celle du cristal ordonné ce qui lui semblait impossible. Ce phénomène est appelé crise de l'entropie ou paradoxe de Kauzmann. Ce paradoxe n'en est pas un car il n'existe pas de principe général contraignant l'entropie du liquide à être supérieure à celle du cristal [18]. Ainsi, la transition de cristallisation d'un système de sphères dures a lieu précisément parce que, pour des valeurs de densité suffisamment hautes, le cristal devient l'état possédant la plus grande entropie.

1.2 L'état liquide surfondu

Dans cette section consacrée à la phénoménologie des liquides surfondus fragiles, nous allons principalement nous intéresser à la dynamique de ces systèmes. Dans un premier

temps, nous expliciterons comment il est possible d'étudier leur relaxation structurale et pourquoi elle semble induite par une inhomogénéité de la dynamique. Dans un second temps, nous présenterons différentes techniques et des résultats qui prouvent le caractère hétérogène de la dynamique des liquides surfondus fragiles.

1.2.1 Relaxation structurale

Le ralentissement visqueux implique l'augmentation rapide de l'échelle de temps des réarrangements moléculaires nécessaires pour que le système puisse relaxer et aller vers un état d'équilibre. Les méthodes usuelles de caractérisation de la dynamique d'un système correspondent à la mesure d'une fonction de relaxation. Le système est soumis à une perturbation extérieure faible et sa réponse est mesurée en fonction du temps ou de la fréquence de la sollicitation.

1.2.1.1 Réponse en fonction du temps

Dans les liquides, la densité $\rho(\vec{r}, t)$ (nombre de molécules par unité de volume) est une grandeur qui fluctue dans l'espace et dans le temps. La variable locale pertinente est donc la fluctuation de la densité locale :

$$\delta\rho(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t) - \rho_0 \quad (1.5)$$

où ρ_0 est la densité moyenne (moyenne prise dans le temps et sur l'espace). Afin d'étudier le mécanisme de relaxation structurale qui gouverne le phénomène de transition vitreuse, il est intéressant de suivre l'évolution de la densité locale au cours du temps. Pour cela, il faut mesurer la fonction d'autocorrélation à deux points de la densité locale :

$$C(t) = \langle \delta\rho(\vec{r}, t) \delta\rho(\vec{r}, 0) \rangle \quad (1.6)$$

où $\langle \rangle$ indique que la moyenne s'effectue sur l'espace seulement. $C(t)$ peut être, par exemple, obtenue par diffusion quasiélastique des neutrons [3]. Dans ce cas, on peut mesurer la fonction intermédiaire de diffusion (incohérente) $F_s(q, t)$. Sur la partie gauche de la figure 1.5, est représentée la fonction intermédiaire de diffusion de la *m-toluidine*. Les mesures ont été réalisées à cinq températures comprises entre 243K et 270K ($T_g \approx 187K$). La partie de droite de la figure 1.5 montre la dépendance en temps de la fonction intermédiaire de diffusion calculée, par simulation numérique, pour un mélange binaire de particules de type Lennard-Jones.

Relaxation non exponentielle Usuellement, c'est à dire pour les liquides ordinaires en dehors d'une transition de phase, en réponse à une faible perturbation, le système relaxe de manière exponentielle dans le temps. Si l'on abaisse la température afin de rentrer dans le régime liquide surfondu, la relaxation cesse d'être exponentielle. En effet, sur la figure 1.5, on remarque aux plus basses températures l'apparition d'une relaxation en deux temps séparés par un plateau où le système relaxe peu. Cependant, cette relaxation à deux temps est plus marquée dans les courbes obtenues par simulation numérique :

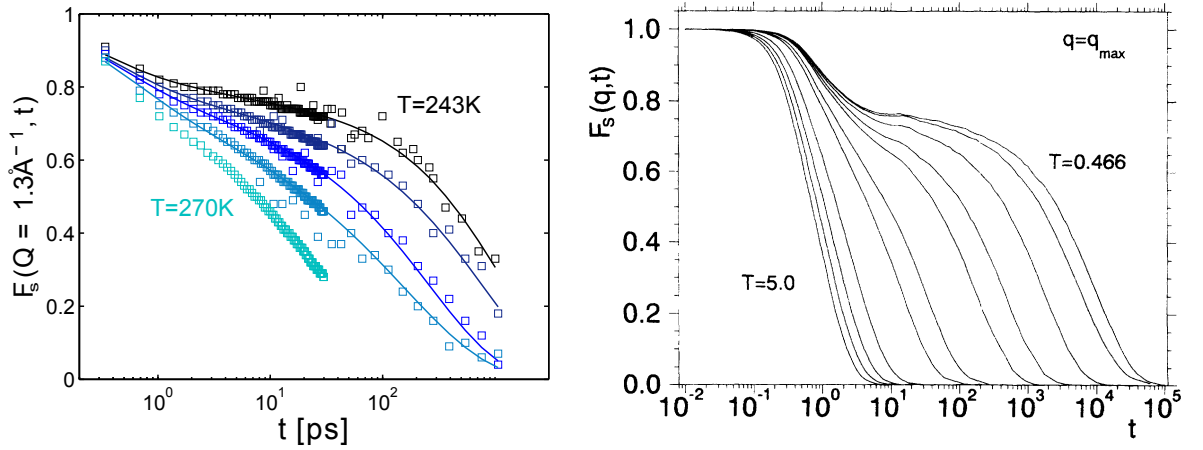


FIGURE 1.5 – **Relaxation structurale non-exponentielle.** A gauche : Evolution temporelle de la fonction intermédiaire de diffusion $F_s(q, t)$ mesurée par diffusion quasiélastique des neutrons sur un verre structural fragile : la *m* – toluidine. Les mesures ont été réalisées à cinq températures comprises entre 243K et 270K ($T_g \approx 187\text{K}$). D’après [19]. A droite : Dépendance en temps de $F_s(q, t)$ à différentes températures calculée pour un mélange binaire de particules de type Lennard-Jones. D’après [20]. Dans les deux cas, la décroissance de $F_s(q, t)$ aux temps longs, correspondant à la relaxation α , peut être décrite par une exponentielle étirée. Cela peut être interprété en disant que la relaxation n’est pas décrite par un unique temps de relaxation. On parle alors de distribution des temps de relaxation.

1. Aux temps courts, le système relaxe partiellement et de manière assez proche à celle du liquide à haute température. Cette première phase de relaxation est appelée relaxation microscopique.
2. Aux temps intermédiaires, le système ne relaxe presque plus. Un « plateau » apparaît sur les courbes. Son extension temporelle peut couvrir plusieurs décades aux températures les plus basses. Ce plateau, appelé relaxation β , traduit un phénomène nommé *effet de cage* : au moins une partie du système relaxe peu aux temps intermédiaires, ce qui correspond spatialement à un confinement des molécules par leurs voisines. Toutes les molécules forment des cages et sont elles-mêmes piégées par leurs voisines. Cet *effet de cage* est visible sur les trajectoires des particules (voir figure 1.6) qui ont tendance à vibrer autour d’une position d’équilibre puis à brusquement se déplacer avant de recommencer à vibrer. Une telle séquence de « piégeage-libération de la cage-piégeage » induit une intermittence dans la diffusion à longue distance des molécules.
3. Aux temps longs, une seconde relaxation intervient et permet au système de totalement relaxer. C’est la relaxation lente dite relaxation α ou relaxation structurale du système. Elle correspond au moment où les molécules peuvent s’échapper de leur cage grâce aux mouvements corrélés de leurs voisines. A partir de ce moment, les molécules sont décorrélées de leurs anciennes voisines et la fonction intermédiaire de diffusion s’annule.

A haute température, la fonction intermédiaire de diffusion décroît de manière exponentielle. Le système suit la loi de Debye et est caractérisé par un seul temps de

relaxation des corrélations. A basse température et aux temps longs, correspondant à la relaxation α , la décroissance de $F_s(q, t)$ est généralement décrite par une fonction de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), communément appelée exponentielle étirée :

$$F_s(q, t) \sim \exp^{-(t/\tau)^\beta} \quad (1.7)$$

où τ est le temps de relaxation caractéristique moyen du système à la température étudiée et $\beta \in [0, 1]$ est l'exposant KWW aussi appelé paramètre d'étirement. En général, β diminue (donc l'étirement augmente) avec la température.

Hétérogénéité de la dynamique Soulignons que ce type de comportement est relativement universel : toutes les fonctions de relaxation peuvent être décrites par une exponentielle étirée. Cela peut s'interpréter de deux manières différentes : soit la dynamique des liquides surfondus est parfaitement homogène dans l'espace, c'est à dire qu'en chaque point du matériau la relaxation est identique et étirée (avec le même exposant β), soit la dynamique est hétérogène. Dans ce cas, le liquide comporte différentes régions, contenant un faible nombre de molécules par rapport au nombre total, qui relaxent exponentiellement avec des temps de relaxation différents. En d'autres termes, il n'y aurait plus un temps de relaxation unique et commun à l'ensemble du liquide, mais un spectre de temps de relaxation issus de différentes régions du liquide surfondu. De nombreuses expériences et des simulations numériques (voir [15] pour une revue) viennent conforter cette deuxième interprétation par la mise en évidence d'hétérogénéités responsables (au moins en partie) de cet étirement de la relaxation. Ce travail de thèse se fonde sur l'hypothèse que près de T_g , la dynamique des liquides surfondus est spatialement hétérogène. Remarquons que comme les liquides surfondus sont ergodiques, leur dynamique est aussi hétérogène dans le temps. Cela signifie que les régions plus lentes que la moyenne du système à un instant donné vont devenir plus rapides (et vice-versa). Ces régions de dynamiques différentes sont désignées sous le terme d'hétérogénéités dynamiques et seront présentées à la section 1.2.2.2.

En conclusion, nous pensons que le caractère étiré de la relaxation signifie que la réponse à une excitation ne peut plus être décrite par un seul temps de relaxation. On parle alors de distribution des temps de relaxation. Plus β est proche de 1, et plus la distribution est étroite. Or, β diminue lorsque la température baisse ce qui signifie que la distribution des temps de relaxation s'élargit près de la température de transition vitreuse T_g .

1.2.1.2 Réponse en fonction de la fréquence

La fonction intermédiaire de diffusion permet une mesure de la dynamique du système en fonction du temps. De nombreux types d'expériences apportent une information équivalente en fréquence. C'est le cas, par exemple, de la spectroscopie diélectrique. Cette dernière est beaucoup utilisée pour l'étude des liquides surfondus car un grand nombre d'entre eux sont constitués de molécules possédant un moment dipolaire permanent ou qui sont polarisables. De plus, ce type de spectroscopie donne accès à une

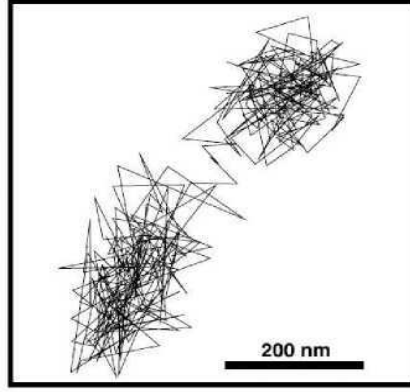


FIGURE 1.6 – **Effet de cage.** La trajectoire du centre d'une particule colloïdale, de $1.18\mu\text{m}$ de rayon, a été suivie par microscopie confocale durant 100min dans la phase liquide surfondu près de la transition vitreuse. Pendant la majeure partie de l'expérience, la particule oscille (à cause de l'agitation thermique) dans la cage formée par les particules voisines : c'est la relaxation β . Au bout d'un certain temps, les mouvements corrélés des particules voisines de la particule étudiée permettent à cette dernière de sortir de sa cage : c'est la relaxation α . La particule passe d'une cage à l'autre en environ 500s . D'après Weeks et al [21].

large gamme de fréquence, ce qui permet de suivre l'évolution de la dynamique depuis le liquide simple jusqu'à la transition vitreuse. Durant ma thèse, c'est cette technique expérimentale que j'ai utilisée. L'échantillon est soumis à un champ électrique alternatif et on mesure la réponse à travers la polarisation. La dynamique des molécules est donc sondée via les réorientations des moments dipolaires : le champ oscillant dans le temps, les dipôles relaxeront en suivant plus ou moins les variations du champ en fonction de leur environnement.

Fonction de corrélation et susceptibilité diélectrique Soit $\phi(t)$ une fonction de corrélation à deux points, analogue à la fonction intermédiaire de diffusion par exemple, mais associée à la rotation des dipôles du liquide surfondu. La spectroscopie diélectrique permet d'avoir accès à la partie imaginaire $\phi''(\omega)$ de la transformée de Fourier de $\phi(t)$. En effet, $\phi''(\omega)$ est proportionnelle à la partie imaginaire de la susceptibilité diélectrique linéaire $\chi_1''(\omega)$ via la relation [22] :

$$\chi_1''(\omega) = \frac{\omega}{k_B T} \phi''(\omega) \quad (1.8)$$

La figure 1.7a rappelle l'allure de la fonction de corrélation $\phi(t)$. Cette dernière est identique à celle observée sur la figure 1.5 (seule la région du pic boson n'était pas clairement identifiée). $\chi_1''(\omega)$ qui est proportionnelle à la partie imaginaire de la transformée de Fourier de $\phi(t)$ est présentée sur la figure 1.7b. A hautes températures, i.e. pour $T > T_f$, $\chi_1''(\omega)$ présente un seul pic de type Debye caractéristique d'une relaxation exponentielle simple. Dans le régime liquide surfondu, pour des températures proches de T_g , le spectre de $\chi_1''(\omega)$ est plus complexe :

1. **Relaxation α** Le pic principal, situé à la fréquence $f_\alpha = \frac{1}{2\pi\tau_\alpha}$, correspond à la relaxation structurale ou relaxation α . Notons que la position de ce pic dépend

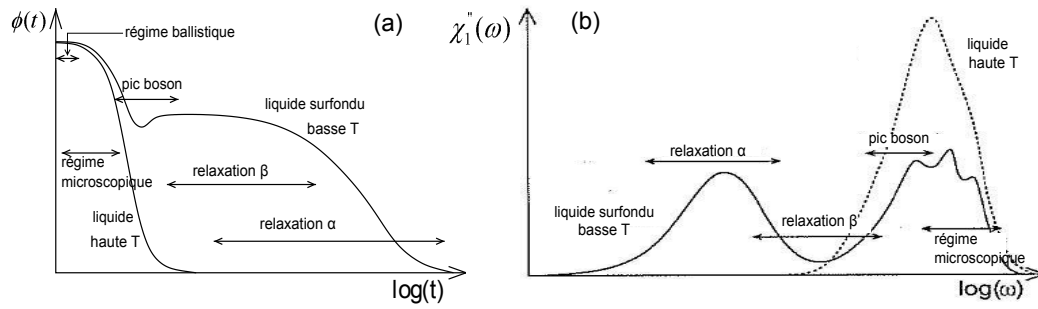


FIGURE 1.7 – **Fonction de corrélation et susceptibilité diélectrique.** La partie imaginaire de $\chi_1(\omega)$ est proportionnelle à la partie imaginaire de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation $\phi(t)$. La figure a schématise la dépendance temporelle des fonctions de corrélation à deux points. La figure b représente la dépendance fréquentielle de la partie imaginaire $\chi_1''(\omega)$ de la susceptibilité diélectrique linéaire. L'étirement temporel de la relaxation de la fonction de corrélation $\phi(t)$ se traduit dans l'espace des fréquences par un élargissement du pic associé à la relaxation α . D'après [25].

fortement de la température et se décale vers les basses fréquences lorsque la température diminue puisque τ_α augmente. Ce pic est asymétrique et sa largeur est plus importante que celle d'un pic de Debye. De plus, cet écart à la loi de Debye augmente lorsque la température diminue et se rapproche de T_g . Cela montre que l'étirement temporel de la relaxation de la fonction de corrélation $\phi(t)$ se traduit dans l'espace des fréquences par un élargissement du pic associé à la relaxation α .

2. **Relaxation β** La relaxation β correspond à un minimum de $\chi_1''(\omega)$ visible entre la relaxation α et le pic boson. La valeur minimale de $\chi_1''(\omega)$ définit la fréquence de relaxation $f_\beta = \frac{1}{2\pi\tau_\beta}$. Cette dernière diminue avec la température. Soulignons que l'amplitude de ce minimum est supérieure à la valeur donnée par la somme des processus α et du pic boson [23]. Cela signifie que ce minimum n'est pas une simple intersection entre ces deux processus mais révèle la présence d'un mécanisme de relaxation rapide induit par la vibration des molécules dans leur cage. C'est pourquoi cette relaxation β est souvent nommée relaxation β rapide. Enfin, notons que ce minimum est prévu par la théorie de couplage de modes décrite à la section 1.4.3.2. Son étude permet de calculer la température critique T_{MCT} ainsi que les valeurs des exposants a et b caractérisant la décroissance de la fonction de corrélation à deux points $C(t)$ dans cette théorie [23, 24].
3. **Autres processus de relaxation** Aux plus hautes fréquences, un pic boson (aussi nommé pic de Bose) est observé. Notons que ce pic, caractéristique des liquides vitrifiables, varie très peu en fréquence avec la température. Enfin, dans le régime microscopique un ou plusieurs pics peuvent être observés.

Pic α non Debye L'étude de l'asymétrie du pic α permet d'obtenir des renseignements supplémentaires sur les processus de relaxation présents dans les liquides surfondus. En effet, la mesure de $\chi_1''(f)$, près de T_g , permet en général, d'obtenir l'une des deux courbes présentées sur la figure 1.8. Nous observons la présence d'une relaxation nommée β lente dont l'origine microscopique est sujette à discussion et dont le lien avec

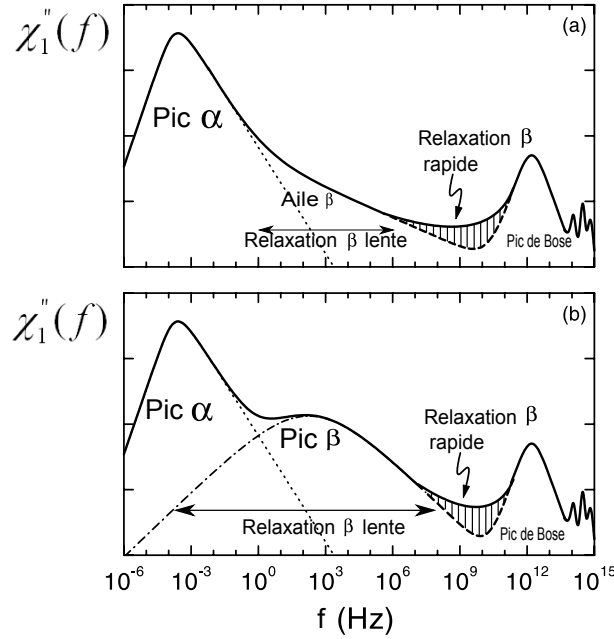


FIGURE 1.8 – **Représentation schématique de la partie imaginaire de la susceptibilité diélectrique linéaire.** La dépendance en fréquence de $\chi_1''(f)$ permet de classer, grossièrement, les liquides surfondus en deux grandes catégories : ceux de type A qui possèdent seulement une aile β et ceux de type B qui ont un pic β bien défini [26]. Dans la suite, nous restreindrons notre étude aux liquides de type A dans le régime α . D'après [7].

la transition vitreuse n'est pas encore complètement élucidé [7]. Cette dernière permet toutefois de classer, grossièrement, les liquides surfondus en deux grandes catégories : ceux de type A qui possèdent seulement une aile β et ceux de type B qui ont un pic β bien défini [26]. Le liquide surfondu que j'ai étudié durant ma thèse est un liquide de type A [26] : il s'agit du glycérol ($T_g \approx 190K$). C'est donc sur ce type de liquide surfondu que je vais centrer ce chapitre.

Le cas du glycérol Les dépendances en fréquence des parties réelles $\epsilon'(f)$ et imaginaire $\epsilon''(f)$ de la constante diélectrique $\epsilon(f) = \chi_1(f) + 1$ du glycérol sont représentées sur la figure 1.9. Les mesures ont été réalisées par l'équipe de Lunkenheimer [7] sur environ 19 décades de fréquences en utilisant diverses techniques expérimentales. Ainsi, à très basses fréquences, des mesures temporelles ont été réalisées puis entre le millihertz et la dizaine de mégahertz une technique standard de détection synchrone a permis une mesure directe. Au-dessus de $10MHz$, Lunkenheimer *et al* ont utilisé des techniques de mesures optiques (voir [27] pour une description détaillée des techniques utilisées). Les expériences que j'ai menées reposaient sur une technique de détection synchrone et la gamme de fréquence accessible s'étendait de $0.01Hz$ à $200kHz$. C'est donc ce domaine fréquentiel que nous allons étudier dans ce chapitre.

La figure 1.9 présente la dépendance en fréquence de $\epsilon'(f)$ et $\epsilon''(f)$ pour des températures situées en-dessus et en-dessous de T_g . Notons que toutes les mesures ont été prises à l'équilibre. Sur $\epsilon'(f)$, nous observons un plateau à basse fréquence suivi d'une

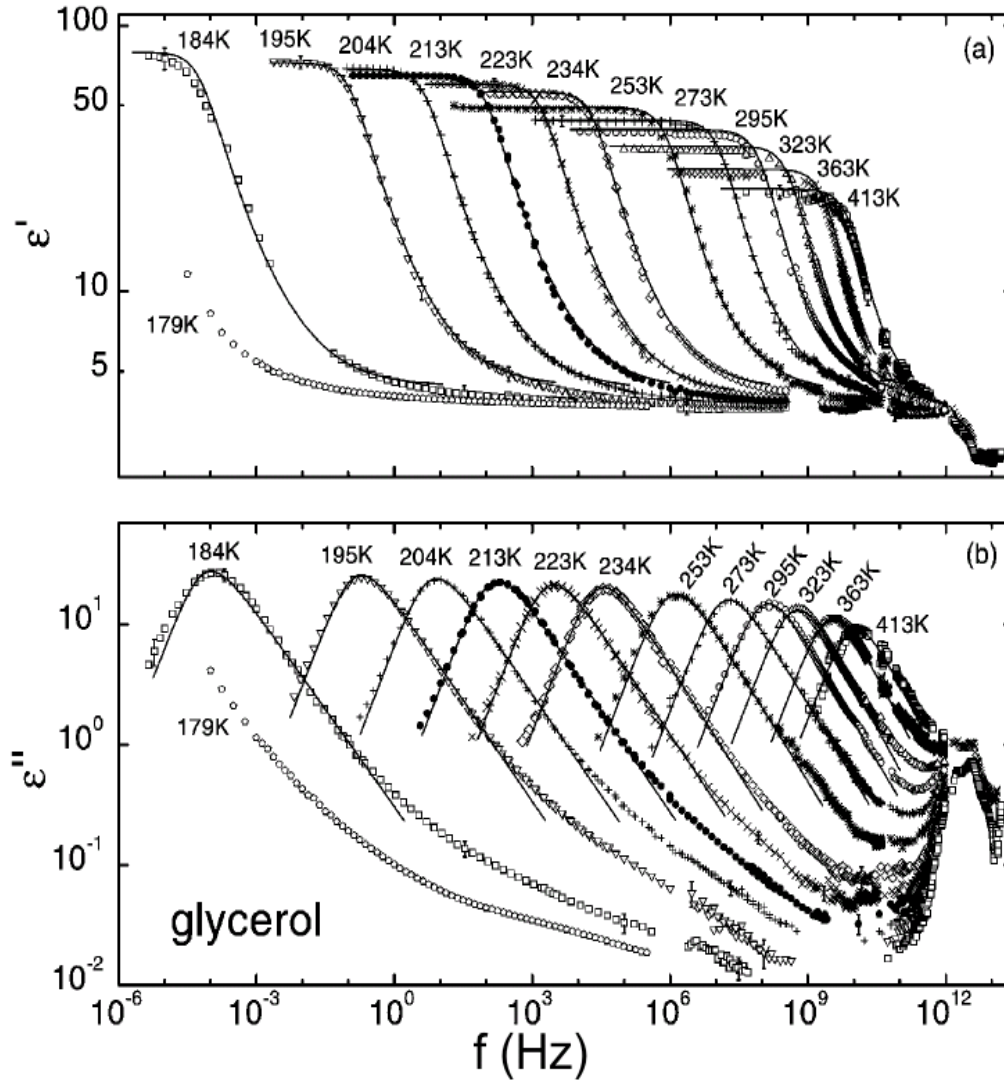


FIGURE 1.9 – *Dépendance en fréquence des parties réelles $\epsilon'(f)$ et imaginaire $\epsilon''(f)$ de la constante diélectrique $\epsilon(f)$ du glycérol.* Ces mesures réalisées sur environ 19 décades en fréquences présentent l'évolution de $\epsilon(f)$ au passage de la transition vitreuse ($T_g \approx 190K$). Notons que toutes les mesures ont été prises à l'équilibre. $\epsilon(f) = \chi_1(f) + 1$ augmente faiblement sur toute la gamme de température étudiée. Ce comportement contraste fortement avec celui des verres de spins dans lesquels la susceptibilité magnétique linéaire $\chi_m(f)$ atteint sa valeur maximale à T_g (confère section 1.3.6). D'après [7].

décroissance rapide et d'un second plateau. A haute température et à haute fréquence, $\epsilon'(f)$ quitte ce second plateau. Le point d'inflexion situé entre les deux plateaux correspond au pic α visible sur la partie imaginaire de $\epsilon(f)$. Sur $\epsilon''(f)$, nous observons à $T \geq 273K$, le pic α , le minimum correspondant à la relaxation β rapide vers $10^{11}Hz$ puis le pic de Bose autour de $10^{12}Hz$. Notons que dans cette gamme de température, la décroissance de $\epsilon''(f)$ entre f_α et f_β est décrite par une seule loi de puissance. Pour des températures inférieures à $273K$, un autre phénomène s'ajoute au pic α , à environ 3 décades après le maximum de la courbe : une aile β apparaît. Dans le cas du glycérol, cette aile β semble être liée à des modes de relaxation intermoléculaires nommés relaxation de Johari-Goldstein [28,29]. La présence de cette aile β complique la caractérisation de la décroissance de $\epsilon''(f)$ entre f_α et f_β : plusieurs lois de puissance successives peuvent être définies [7]. Enfin, remarquons que, lorsque la température diminue, le pic α se déplace plus rapidement vers les basses fréquences que le minimum relié à la relaxation β rapide. Cela signifie que les temps de relaxation τ_α et τ_β n'ont pas la même dépendance en température. Notre expérience ne nous permettant pas de sonder la dynamique du système dans le régime β rapide, j'ai centré ce chapitre sur l'étude de la relaxation α .

« **Principe** » de **superposition temps-température** Les courbes donnant $\epsilon(f) = \chi_1(f) + 1$ vérifient le « principe » de superposition temps-température autour de f_α puis des petits écarts à ce « principe » sont observés [6]. Rappelons que le « principe » de superposition temps-température est obéi lorsque $\frac{\chi_1(\omega)}{\Delta\chi_1}$ (avec $\Delta\chi_1 = \chi_1(0) - \chi_1(\infty)$) est une fonction complexe universelle de f/f_α . Les écarts à ce « principe » proviennent du fait que les exposants décrivant la décroissance de $\epsilon''(f)$ dans le régime α et sur l'aile β dépendent faiblement de la température lorsqu'on se rapproche de T_g . De ce fait, lorsque la température diminue vers la température de transition vitreuse T_g , le spectre de $\chi_1(f)$ se déplace vers les basses fréquences (car le temps de relaxation structural τ_α augmente) tout en se déformant faiblement. Notons que cette déformation du spectre avec la température forme l'argument principal d'une étude de Nenon *et al* [30] montrant la possibilité d'une divergence de la susceptibilité diélectrique linéaire statique à la température T_0 . Nous n'exposerons pas le détail de cet argument car il n'a donné lieu qu'à un seul article et à aucun développement ultérieur.

Dépendance en température de $\chi_1(f)$ Alors qu'à l'approche de T_g , le spectre de $\chi_1(f)$ se décale de plusieurs décades vers les basses fréquences, sa valeur maximale augmente peu. De plus, cette dernière continue à croître en-dessous de T_g (confère figure 1.9). La dépendance en fréquence et en température de la susceptibilité diélectrique linéaire ne change pas au passage de la transition vitreuse. Ce comportement contraste fortement avec celui des verres de spins dans lesquels la susceptibilité magnétique linéaire $\chi_m(f)$ atteint sa valeur maximale à T_g (confère section 1.3.6).

1.2.2 Hétérogénéité de la dynamique

De nombreuses expériences et simulations numériques suggèrent l'existence d'une hétérogénéité spatiale et temporelle de la dynamique des liquides surfondus. D'un point

de vu expérimental, si les hétérogénéités dynamiques peuvent être visualisées par des méthodes optiques sur des matériaux composés de grosses particules (i.e. dont le diamètre est supérieur à plusieurs centaines de nanomètres) comme les colloïdes ou les granulaires, les expériences réalisées sur les liquides moléculaires permettent d'étayer le caractère hétérogène de la dynamique via des techniques plus complexes.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à une technique de spectroscopie diélectrique nommée Non resonant Hole Burning (NHB). Cette dernière est très connue car elle a permis de montrer que le caractère étirée des fonctions de relaxation est dû au fait que la dynamique des liquides surfondus est temporellement hétérogène. Ensuite, nous donnerons quelques précisions sur le concept d'hétérogénéités dynamiques et évoquerons une expérience permettant de visualiser ces hétérogénéités dynamiques dans les colloïdes.

1.2.2.1 Non resonant Hole Burning

Une expérience visant à étudier le caractère hétérogène de la dynamique des liquides surfondus doit fournir plus d'informations que celles données par la relaxation macroscopique des fonctions de corrélation ou de réponse. Les techniques utilisées reposent, en général, sur l'un des trois concepts suivants (voir [31] pour une revue très complète) :

1. sélectionner un sous-ensemble dynamique (les régions lentes par exemple) et l'observer sélectivement. Cette idée est illustrée sur la figure 1.10a : on particularise un sous-ensemble dynamique du reste du système et on étudie sa relaxation pour la comparer à la relaxation moyenne du système. C'est sur ce concept que sont basées les expériences de blanchiment photochimique [32] et de Non resonant Hole Burning [33, 34], ... Notons que ce type d'expérience ne permet pas de mesurer la longueur de corrélation dynamique.
2. faire de même et s'intéresser non pas à l'hétérogénéité temporelle mais à l'hétérogénéité spatiale. Citons par exemple les expériences de mesure de fluctuations de la polarisation locale de Russell et Israeloff [35].
3. étudier des fonctions de corrélation à quatre points comme dans les techniques de dynamique de solvation [36] et de résonance magnétique nucléaire multidimensionnelle [37, 38]. Dans la section 1.5.1, nous verrons comment sont définies de telles fonctions de corrélation. De plus, nous verrons que leur utilisation permet d'avoir accès à la longueur de corrélation dynamique, dans les simulations numériques et dans les expériences.

Principe général des expériences de Non resonant Hole Burning La technique du Hole Burning a été utilisée dans des expériences de spectroscopie magnétique [39] et diélectrique [33, 34], ainsi que dans des expériences d'optique [40] et de mécanique [41]. Ici, nous ne parlerons que de la technique de spectroscopie diélectrique appelée hole-burning non résonant (NHB). La première étape consiste à perturber un liquide surfondu en lui appliquant, pendant un temps t_p , un fort champ électrique sinusoïdal E_{pompe} oscillant à la pulsation Ω . Ensuite le retour à l'équilibre du liquide surfondu est étudié

en enregistrant sa réponse à un faible champ E_{sonde} de pulsation ω en fonction du temps t_w écoulé depuis l'arrêt du champ E_{pompe} . Le champ fort chauffe le liquide surfondu : en effet, ce dernier absorbe une énergie proportionnelle à E_{pompe}^2 . L'idée est que selon le caractère homogène ou hétérogène de la dynamique, l'énergie ne sera pas absorbée de la même manière [33] car cela dépend du produit $\Omega\tau$. Ainsi, si la dynamique est homogène i.e. si tous les dipôles ont le même temps de relaxation τ et absorbent l'énergie de la même façon, la chaleur apportée par le champ doit faire glisser le spectre de $\epsilon''(\omega, t_w)$ (pour des temps t_w suffisamment courts) vers des fréquences plus élevées sans en modifier la forme (confère figure 1.10c). Le résultat obtenu est analogue au spectre diélectrique du liquide surfondu mesuré à une température plus élevée car c'est la température globale effective T_{eff} de l'échantillon qui a augmenté. Par contre, si la dynamique du système est hétérogène i.e. s'il existe des dipôles ayant des temps de relaxation τ différents, alors ce sont les dipôles ayant un temps de relaxation de l'ordre de $1/\Omega$ qui absorberont le plus d'énergie. Ils vont s'échauffer et leur temps de relaxation va augmenter. Comme l'illustre la figure 1.10b, un trou va se développer autour de la pulsation Ω dans le spectre de $\epsilon''(\omega, t_w)$ pour des temps t_w suffisamment courts. Sa surface (c'est à dire le nombre de dipôles concernés) sera exactement compensée par un « trou inverse » ou « anti-trou » à une fréquence supérieure. Notons que, pour des temps t_w supérieurs au temps de relaxation typique du système, on s'attend à ce que la forme du spectre soit la même que celle mesurée à l'équilibre. La modification de la forme du spectre liée à l'hétérogénéité temporelle de la dynamique a été observée pour la première fois par l'équipe de Schiener en 1996 [33]. Ils ont montré qu'elle dure un temps suffisamment long (si l'on travaille à une température suffisamment proche de la température de transition vitreuse) pour pouvoir être observée grâce à une spectroscopie résolue en temps.

Principaux résultats obtenus par Schiener *et al* La figure 1.11 présente deux des principaux résultats obtenus par l'équipe de Schiener [33, 34] sur un liquide surfondu fragile : le propylène carbonate ($T_g \approx 157K$). Leur expérience de spectroscopie diélectrique résolue en temps leur permet de mesurer la fonction de réponse $\phi(t)$ du propylène carbonate dans différentes conditions (confère figure 1.11a) : à l'équilibre à la température $T_0 = 160K$, à l'équilibre à la température $T_0 - 0.1K$ et hors équilibre à T_0 après avoir appliqué un fort champ E_{pompe} de pulsation Ω et d'amplitude $900V$ pendant un temps $t_p = 2.5s$ (la fonction de réponse hors équilibre est alors notée $\phi'(t)$). Afin de montrer que la dynamique du liquide surfondu étudié est au moins hétérogène dans le temps, il faut s'intéresser à la quantité $\Delta(t) = |\log(t) - \log(t^*)|$ où t et t^* sont les temps auxquels les quantités $\phi(t)$ et $\phi^*(t)$ ont des valeurs identiques. En effet, Schiener *et al* [34] ont montré que si la dynamique est homogène alors $\Delta(t)$ est constant tandis que si la dynamique est hétérogène $\Delta(t)$ n'est pas constant et atteint une valeur maximale Δ_{max} dont l'amplitude varie quadratiquement avec E_{pompe} , diminue quand t_w augmente et s'annule pour des temps t_w supérieurs au temps de relaxation typique du système. La figure 1.11b illustre, en partie, ces résultats. Nous observons que dans le cas où $\phi^*(t) = \phi(t, T = T_0 - 0.1K)$, $\Delta(t)$ est constant tandis que dans le cas où $\phi^*(t) = \phi'(t)$, $\Delta(t)$ atteint sa valeur maximale autour de $\log(t) \approx -2$. Cela signifie que l'application du champ fort E_{pompe} de pulsation Ω ne correspond pas à un échauffement homogène du propylène carbonate : la dynamique de ce liquide surfondu est donc temporellement hétérogène.

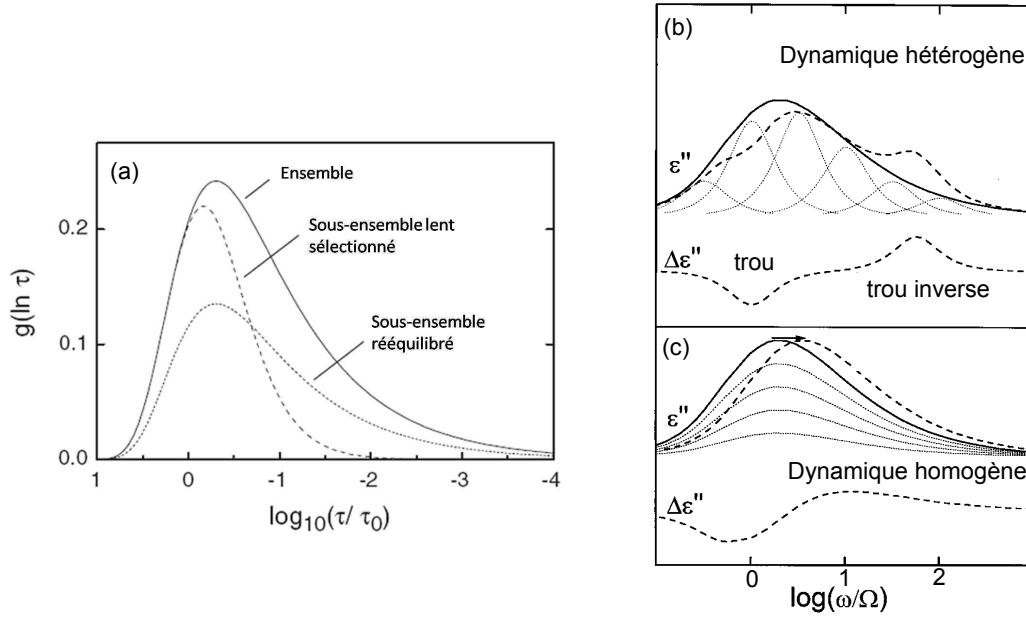


FIGURE 1.10 – **Principe général des expériences de Non resonant Hole Burning.**

La figure a schématise le concept de filtre spectral en terme de distribution des temps de relaxation $g(\ln \tau)$. La ligne pleine représente l'ensemble complet non filtré et la ligne avec des tirets symbolise le spectre juste après filtration sélective des dipôles les plus lents. La ligne en pointillées représente la distribution filtrée après qu'elle ait relaxé : le sous-ensemble sélectionné retrouve alors une forme similaire à la distribution initiale avec une amplitude moindre, puisque seuls certains dipôles sont considérés. D'après [42]. Les figures b et c schématisent le principe général de la technique de spectroscopie diélectrique appelée hole-burning non résonant. Elle consiste à réaliser une première mesure de la partie imaginaire $\epsilon''(\omega)$ de la constante diélectrique linéaire d'un liquide surfondu en appliquant un faible champ de pulsation ω (traits pleins), puis une deuxième après que le système ait été chauffé par un fort champ oscillant à la pulsation Ω (lignes en pointillée). Selon le caractère homogène ou hétérogène de la dynamique du système, deux résultats différents vont être obtenus. En pratique, c'est la quantité $\Delta\epsilon''(\omega)$ qui est étudiée. Elle présente la différence entre la première et la deuxième mesure. D'après [34].

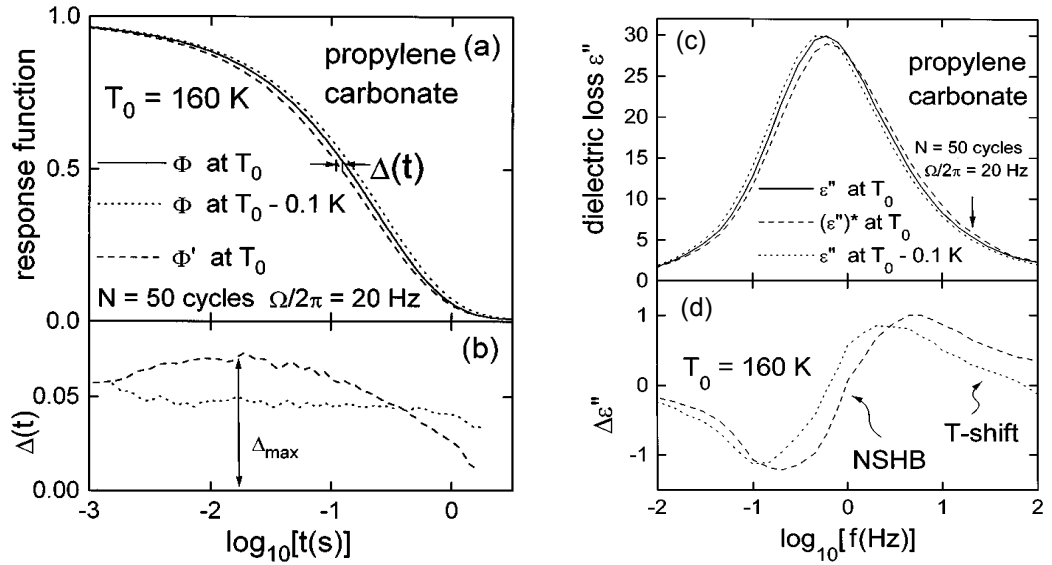


FIGURE 1.11 – **Première expérience de Non resonant Hole Burning sur du propylène carbonate.** Les figures a et b présentent les résultats obtenus dans le domaine temporel et les figures c et d ces mêmes résultats représentés dans le domaine des fréquences. L'étude des fonctions de réponse du système à deux températures proches $T_0 = 160\text{K}$ et $T_0 - 0.1\text{K}$ montre que, dans le cas d'un échauffement homogène du système, $\Delta(t)$ est constant. Le calcul du $\Delta(t)$ séparant la fonction de réponse $\phi(t)$ mesurée à l'équilibre et la fonction de réponse $\phi'(t)$ mesurée après avoir appliqué un fort champ E_{pompe} de pulsation Ω et d'amplitude 900V pendant un temps $t_p = 2.5\text{s}$ donne un résultat différent. Cela montre que la dynamique du propylène carbonate est au moins hétérogène dans le temps. L'interprétation des figures c et d est moins directe (voir texte). Toutefois, elles montrent aussi que le champ E_{pompe} ne réchauffe pas uniformément l'échantillon mais un groupe sélectif de dipôles dont le temps de relaxation est de l'ordre de $1/\Omega$. Ces quatre figures sont tirées de [34].

Schiener *et al* ont aussi étudié l'allure des transformées de Fourier des fonctions de réponse de la figure 1.11a. Les parties imaginaires de ces transformées de Fourier sont proportionnelles aux parties imaginaires des constantes diélectriques $\epsilon''(f)$ correspondantes. Ces dernières sont représentées sur la figure 1.11c. Pour comparaison avec les figures 1.10b et 1.10c, la quantité $\Delta\epsilon''(f)$ est présentée sur la figure 1.11d. La différence entre les courbes à T_0 et $T_0 - 0.1\text{K}$ est notée *T-shift* et la différence entre les courbes à T_0 à l'équilibre et après application du champ fort E_{pompe} est notée *NSHB*. Contrairement aux schémas 1.10b et 1.10c, la distinction entre une dynamique homogène et une dynamique hétérogène est difficile à faire car le système a été perturbé par un champ oscillant qui n'a chauffé sélectivement qu'un petit nombre de dipôles. Notons toutefois, que si cette expérience est répétée pour différentes valeurs de Ω , il est possible de montrer que la dynamique du système est temporellement hétérogène. En effet, Schiener *et al* ont montré [33] que dans le cas d'une dynamique hétérogène, le point d'inflexion de $\Delta\epsilon''(f)$ situé entre le trou et le « trou inverse » se déplace vers les hautes fréquences quand Ω augmente tandis que seules les amplitudes des trous et des « trous inverses » varient si la dynamique est homogène. Enfin, notons que Schiener *et al* ont obtenus des résultats similaires sur du glycérol surfondu à $T \approx 195\text{K}$.

Une technique alternative Malgré leur grande difficulté technique, des expériences de Non resonant Hole Burning ont été développées dans plusieurs groupes (notamment dans celui de Blochowicz [43] et celui de Richert [44]) et de nombreux systèmes ont été étudiés. Ces expériences ont été notablement améliorées par Richert *et al* qui ont réussi à mesurer le spectre de $\epsilon''(f)$ durant l'application du champ fort E_{pompe} . Cette technique alternative de Non resonant Hole Burning est nommée « High Field Impedance Spectroscopy » dans la littérature. Notons que nous l'appellerons « mesure sous champ fort ». Nous allons présenter succinctement quelques uns des résultats obtenus par le groupe de Richert dans [45] en retranscrivant fidèlement l'interprétation de cet auteur. Dans les chapitre 3 et 4, nous montrerons que les résultats de cette thèse proposent une interprétation différentes de ces expériences ainsi que de celles de Non resonant Hole Burning.

Les mesures réalisées par Richert *et al* dans [45] sur du glycérol surfondu à $T = 213K$ sont présentées sur la figure 1.12. Dans un premier temps, la partie imaginaire $\epsilon''(f)$ de la réponse diélectrique, autour du pic α , est mesurée sous champ alternatif de forte amplitude E_{pompe} . Ensuite, la même mesure est réalisée sous champ alternatif de faible amplitude E_{sonde} (confère figure 1.12a). Enfin, la quantité $\Delta(\ln \epsilon''(f)) = \ln(\epsilon''_{E_{pompe}}(f)) - \ln(\epsilon''_{E_{sonde}}(f))$ est calculée. Ce protocole est répété pour plusieurs valeurs de E_{pompe} . Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 1.12b. Nous pouvons observer que $\Delta(\ln \epsilon''(f))$ dépend fortement de la fréquence et que son amplitude maximale varie en E_{pompe}^2 . Pour des fréquences inférieures à la fréquence de relaxation f_α , donnée par la position du maximum de $\epsilon''(f)$, le spectre de $\epsilon''(f)$ est quasiment indépendant de l'amplitude du champ électrique appliqué au système. Selon Richert *et al* [45], cela signifie que pour $f < f_\alpha$, aucun dipôle n'est échauffé durablement : leurs temps de relaxation $\tau < \tau_\alpha$ sont trop courts pour qu'ils puissent accumuler de l'énergie. Cette dernière est directement transmise au bain de phonons. Par contre, au-delà de f_α , $\Delta(\ln \epsilon''(f))$ dépend fortement de E_{pompe} . Cela est dû à la présence de dipôles ayant des grands temps de relaxation ($\tau \gg 1/f$) qui accumulent l'énergie du champ électrique durant quelques périodes avant de la transmettre au bain de phonons. Tout comme les premières expériences de Non resonant Hole Burning menées par Schiener *et al* [33, 34], ces mesures montrent que la dynamique des liquides surfondus est temporellement hétérogène et qu'il est possible de chauffer spécifiquement certaines hétérogénéités dynamiques. Notons, toutefois, que ce type d'expérience ne permet pas de déterminer la taille ni le temps de vie des hétérogénéités dynamiques.

Box Model Afin d'interpréter les expériences de Non resonant Hole Burning, un modèle d'échauffement hétérogène aussi appelé Box Model a été développé [33] et raffiné au cours des années [46]. Le box Model a permis de rendre compte de nombreux résultats de NHB. De plus, Richert *et al* l'ont adapté au principe de leurs mesures sous champ fort. Nous reparlerons en détails du Box Model dans le chapitre 4. Ici, nous allons seulement présenter les résultats développés par Richert *et al* dans [45]. Ces derniers proposent un modèle d'absorption de l'énergie qui dépend du produit $\omega\tau_{dh}$, avec ω la pulsation du champ fort et τ_{dh} le temps de relaxation d'une hétérogénéité dynamique donnée. Ce modèle considère que le liquide surfondu est constitué d'hétérogénéités dynamiques indépendantes caractérisées par leurs temps de relaxation diélectrique τ_{dh} et thermique

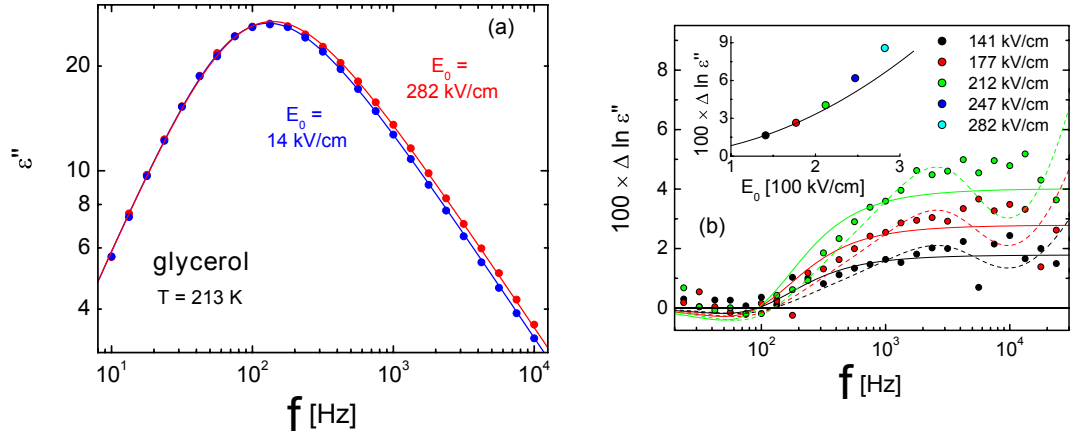


FIGURE 1.12 – **Mesures sous champ fort.** La figure a présente les mesures de $\epsilon''(f)$ réalisées sur du glycérol surfondu à $T = 213\text{K}$ avec $E_{pompe} = 282\text{kV/cm}$ (en rouge) et $E_{sonde} = 14\text{kV/cm}$ (en bleu). La ligne rouge symbolise la prédiction de l'équation 1.9. La figure b représente la dépendance en fréquence de $\Delta(\ln \epsilon''(f)) = \ln(\epsilon''_{E_{pompe}}(f)) - \ln(\epsilon''_{E_{sonde}}(f))$ calculée pour différentes valeurs de E_{pompe} . Les données expérimentales sont représentées par des cercles, les lignes continues symbolisent les prédictions du Box Model et les lignes en pointillées présentent les valeurs théoriques obtenues en prenant $\tau_{dh} \neq \tau_{therm}$. Ces dernières décrivent assez mal les données, ce qui tendrait à montrer que l'hypothèse $\tau_{dh} = \tau_{therm}$ est justifiée. L'insert de la figure b illustre le fait que l'amplitude maximale de $\Delta(\ln \epsilon''(f))$ varie en $E_{pompe}^2 = E_0^2$, conformément aux prédictions du Box Model. D'après Richert *et al* [45].

τ_{therm} . L'hypothèse principale de ce modèle est que ces temps sont égaux. De plus, ce modèle suppose que les hétérogénéités dynamiques n'échangent pas d'énergie entre elles et sont faiblement couplées à un bain thermique (phonons). Ce modèle permet de calculer l'élévation de température δT_{dh} de chaque hétérogénéité dynamique en fonction de son temps de relaxation τ_{dh} [45] :

$$\delta T_{dh}(\tau) = \frac{\epsilon_0 E_0^2 \Delta \epsilon}{2 \Delta c_p} \frac{\omega^2 \tau_{dh}^2}{1 + \omega^2 \tau_{dh}^2} \quad (1.9)$$

avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, $\Delta \epsilon = \epsilon(\omega = 0) - \epsilon(\omega \rightarrow \infty)$, Δc_p le saut de chaleur spécifique configurationnelle mesurable à T_g (sous pression constante), E_0 l'amplitude du champ fort appliqué et ω sa pulsation. Cette équation montre que lorsqu'on applique un champ fort de pulsation ω , seules les hétérogénéités dynamiques dont le temps de relaxation τ_{dh} est supérieur à $1/\omega$ voient leur température augmenter notablement. Sur le spectre de $\epsilon''(f)$, cela se traduit par une augmentation de $\Delta(\ln \epsilon''(f))$ proportionnelle à E_0^2 pour des fréquences supérieures à f_α . Ce modèle permet de rendre compte des mesures sous champ fort réalisées par Richert *et al* comme l'illustre le bon accord entre les courbes théoriques et les courbes expérimentales visible sur la figure 1.12. Ce succès du Box Model est d'autant plus remarquable que ce modèle ne nécessite pas de paramètres ajustables.

1.2.2.2 Le scénario des hétérogénéités dynamiques

Pour expliciter la phénoménologie de la transition vitreuse, nous pouvons supposer qu'il existe une longueur de corrélation dynamique ξ_{dyn} dont la taille augmenterait à mesure que la température diminuerait et que la distribution des temps de relaxation est spatialement hétérogène. Ces deux hypothèses constituent les briques de base du scénario des hétérogénéités dynamiques. Comme nous l'avons vu, de nombreuses observations expérimentales suggèrent l'existence d'une hétérogénéité spatiale et temporelle de la dynamique des liquides surfondus. Notons que cette hétérogénéité de la dynamique se manifeste également de manière indirecte par le découplage de certains temps de relaxation du système dans le régime surfondu. Ainsi, pour les liquides de fragilité $m > 70$, la relation de Stokes-Einstein n'est plus vérifiée près de T_g [31].

Si de nombreuses observations expérimentales suggèrent l'existence d'hétérogénéités dynamiques, l'origine, la nature, la taille et l'évolution avec la température de ces hétérogénéités dynamiques sont encore mal comprises. Cela provient du fait qu'il est très difficile de visualiser le déplacement individuel des molécules dans les liquides surfondus tel que le glycérol.

L'apport des simulations numériques Cette difficulté est inexistante dans les simulations numériques. En effet, ces dernières permettent de calculer les trajectoires des particules du système étudié et ont largement contribué à la mise en évidence des hétérogénéités dynamiques. Citons par exemple les travaux de Berthier *et al* [47] présentés sur la figure 1.13a. Ces derniers ont observé le déplacement individuel de particules de type Lennard-Jones dans un mélange binaire à deux dimensions. Cette simulation numérique révèle que la dynamique de deux particules spatialement proches peut être très différente. Nous observons des zones où ces particules sont particulièrement mobiles et d'autres où elles ne bougent que très peu. De plus, l'étude de l'évolution temporelle de ces zones révèle que les zones rapides vont devenir lentes, et vice-versa. La dynamique est donc spatialement et temporellement hétérogène. Remarquons toutefois que les simulations numériques ne permettent pas d'étudier les hétérogénéités dynamiques à des températures proches de T_g en raison des grands temps de calculs nécessaires.

L'apport des colloïdes et des granulaires Les hétérogénéités dynamiques peuvent être visualisées, près de la transition vitreuse, par des méthodes optiques sur des matériaux composés de grosses particules (au moins plusieurs centaines de nanomètres de diamètre) comme les colloïdes ou les granulaires. Notons toutefois que si ces matériaux présentent une phénoménologie analogue aux verres structuraux, le paramètre qui pilote la transition n'est pas, en général, la température T mais la fraction volumique ϕ . De ce fait, la dynamique ralentit quand la fraction volumique augmente vers ϕ_g . Weeks *et al* [21] ont réalisé une expérience de microscopie confocale sur une solution colloïdale stériquement stabilisée dans l'état surfondu. Cela leur a permis de visualiser en temps réel le déplacement des particules dans l'espace réel à trois dimensions (confère figure 1.13b). Ils ont ainsi pu confirmer les résultats des simulations numériques en montrant que la dynamique était spatialement et temporellement hétérogène. De plus, ils ont

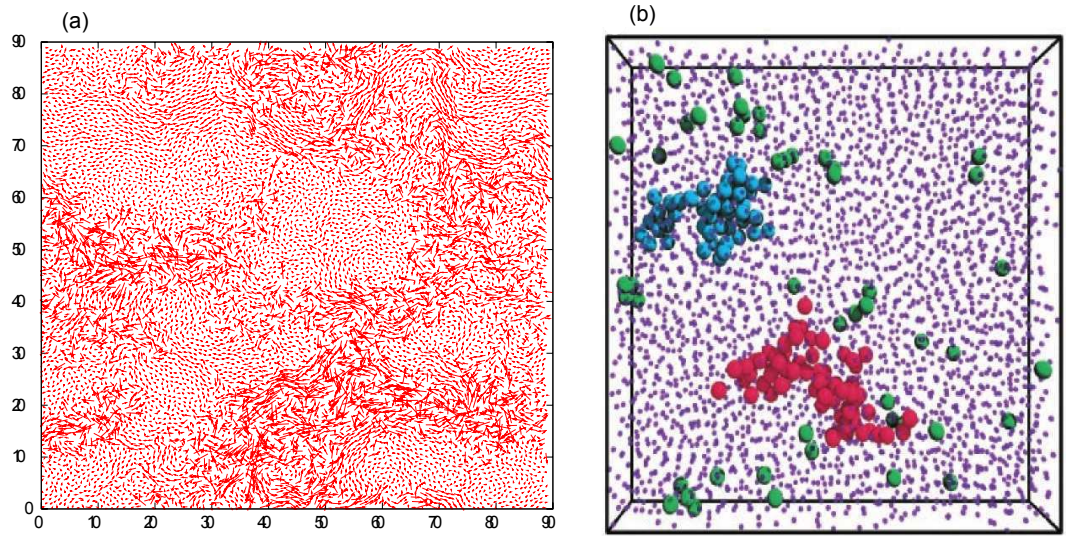


FIGURE 1.13 – *Mise en évidence des hétérogénéités dynamiques.* La figure a présente le résultat d'une simulation numérique réalisée sur un mélange binaire de particules de type Lennard-Jones. Les flèches montrent le déplacement des particules sur une durée de l'ordre de $10\tau_\alpha$. Cette répartition spatialement inhomogène des fluctuations temporelles est un exemple d'hétérogénéités dynamiques. D'après Berthier et al [47]. La figure b représente la visualisation directe des hétérogénéités dynamiques dans une solution colloïdale par spectroscopie confocale. Les particules ont un rayon de $1.18\mu\text{m}$ et une polydispersité d'environ 5%. Pour $\phi \approx 0.56$, les particules les plus rapides, dont le diamètre a été grossi, forment des clusters. Le cluster rouge contient 69 particules et le bleu en contient 50. D'après Weeks et al [21].

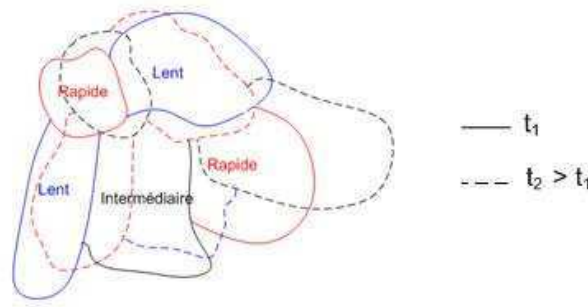


FIGURE 1.14 – **Représentation schématique des hétérogénéités dynamiques dans un liquide surfondu.** Les zones de réarrangements coopératifs ont une extension égale à ξ_{dyn} en moyenne et un temps de vie égal à τ_{local} . Les hétérogénéités dynamiques ne sont pas statiques, elles évoluent au cours du temps. Ainsi, une région plus rapide que la moyenne deviendra plus tard à dynamique plus lente, et son temps de relaxation tendra en moyenne vers le temps de relaxation moyen du système. Un raisonnement similaire fonctionne pour les régions les plus lentes. D'après [15].

montré que les particules les plus rapides forment des clusters dont la taille augmente avec la fraction volumique. Pour $\phi \approx 0.56$, c'est à dire près de ϕ_g , les plus grands clusters contiennent environ 70 particules. Enfin, cette expérience a permis de montrer qu'au sein des clusters les mouvements des particules sont corrélés : les particules appartenant à un même cluster se déplacent toutes dans des directions parallèles.

Concept d'hétérogénéité dynamique En résumé, ce concept est basé sur l'existence de zones de réarrangement coopératifs de dimension moyenne ξ_{dyn} à l'intérieur desquelles toutes les molécules relaxent avec le même temps τ_{local} . Chaque zone a un temps de relaxation propre bien défini et différent de celui des régions voisines, et ceci pendant un certain temps avant une évolution vers une nouvelle répartition des temps de relaxation dans le système. On peut ainsi définir des régions lentes ou rapides à un instant donné. Elles vont évoluer dans le temps et leurs positionnements dans l'espace varient comme le symbolise la figure 1.14. Notons que ce concept d'hétérogénéités dynamiques présente le double avantage d'être indépendant de toute description théorique de la transition vitreuse et d'offrir des outils quantitatifs expérimentalement accessibles (voir section 1.5). C'est pourquoi l'existence des hétérogénéités dynamiques et l'intérêt de ce concept pour comprendre la transition vitreuse font l'objet d'un des rares consensus assez global de la communauté travaillant sur la transition vitreuse.

Durée de vie et taille des hétérogénéités dynamiques Dans les liquides surfondus, il n'est pas possible de visualiser directement les hétérogénéités dynamiques. C'est pourquoi la question de leur durée de vie et de leur taille n'est pas entièrement résolue.

Durée de vie A priori, il semble naturel de penser que la durée de vie des hétérogénéités dynamiques est comparable au temps de relaxation structural du système

τ_α . Toutefois, diverses expériences et simulations numériques ont montré que ce n'était pas toujours le cas. Ainsi, si d'après les expériences de Non resonant Hole Burning la durée de vie des hétérogénéités dynamiques est de l'ordre de τ_α ou de $3\tau_\alpha$ [31], des expériences de blanchiment photochimique [48] menées sur des systèmes très proches de leur température de transition vitreuse ont montré que le rapport du temps de vie de l'hétérogénéité dynamique au temps de relaxation augmentait de plusieurs décades à l'approche de T_g . De plus, des simulations numériques ont montré que le temps de vie des hétérogénéités dynamiques augmentent par rapport à τ_α lorsqu'on s'approche de T_g mais que cette augmentation est moins importante que celle déduite des expériences de blanchiment photochimique [49]. C'est pourquoi la question du temps de vie des hétérogénéités dynamiques est sujette à discussion.

Taille Les premières estimations de la taille des hétérogénéités dynamiques ont été réalisées via des mesures de Résonance Magnétique Nucléaire multi-dimensionnelle [37, 38]. Selon ces expériences, la taille typique des hétérogénéités dynamiques augmenterait quand la température diminuerait et serait de l'ordre de quelques nanomètres (typiquement 3 à 10 diamètres moléculaires) à T_g . Ainsi, pour le glycérol ξ_{dyn} serait de l'ordre de $1nm$ à $T \approx T_g + 10K$ [38]. Cependant, l'estimation de ces longueurs via des techniques de RMN reste très indirecte et ne permet pas de déterminer avec précision la dépendance en température de la longueur de corrélation dynamique ξ_{dyn} car dans ce type d'expérience il est très difficile de faire varier la température. Dans la section 1.5, nous présenterons deux méthodes récentes permettant d'avoir accès à la dépendance en température de ξ_{dyn} via des mesures de spectroscopie diélectrique linéaire et non linéaire.

1.3 L'état vitreux

Ainsi que nous l'avons décrit, un verre est un système hors d'équilibre thermodynamique. Ses observables physiques relaxent très lentement : elles vieillissent. On peut imaginer dans l'espace des phases du système un grand nombre d'états métastables et que le système explore ces états pour rejoindre l'état d'équilibre thermodynamique. Ce processus prend un temps qui peut devenir extrêmement grand quand le nombre d'états métastables augmente. Ainsi, les observables physiques ne peuvent pas atteindre leur état d'équilibre sur une échelle de temps comparable à celle utilisée lors des mesures à $T > T_g$. Pour étudier leur vieillissement, il est donc nécessaire de développer des expériences spécifiques.

Cette section comporte six parties. Dans la première partie, nous présenterons le protocole expérimental habituellement suivi pour étudier le vieillissement des systèmes vitreux. Ensuite, nous présenterons les principaux résultats obtenus lors de l'étude de la fonction intermédiaire de diffusion et de la susceptibilité diélectrique linéaire. Dans la troisième partie, nous nous intéresserons à des expériences plus sophistiquées afin de discuter la présence des effets mémoire et rajeunissement dans les verres structuraux. Pour expliciter le vieillissement des observables physiques, deux concepts sont souvent utilisés et seront présentés dans les parties quatre et cinq. Il s'agit des températures

effective et fictive. Enfin, nous présenterons l'exemple des verres de spin et nous verrons pourquoi il est peut-être considéré comme un système modèle pour l'étude des verres structuraux.

Etant donné que l'expérience sur laquelle j'ai travaillé est une expérience de spectroscopie diélectrique réalisée sur du glycérol, j'illustrerai mes propos en présentant principalement des mesures réalisées sur la susceptibilité diélectrique de ce verre structural. Le glycérol étant de type A (confère section 1.2.1.2), je ne discuterai pas des caractéristiques du vieillissement des observables liées à la relaxation du pic β lent.

1.3.1 Vieillissement simple

Dans l'état liquide surfondu, les dépendances temporelles ou fréquentielles des observables physiques d'un système donné dépendent de la température T . Dans l'état vitreux, ces dépendances dépendent non seulement de la température du bain thermique du système mais aussi du temps t_w attendu avant de solliciter le système ainsi que de l'histoire thermique du verre [24]. Afin de déterminer les caractéristiques des systèmes vitreux, il est donc nécessaire de définir des histoires dites de référence, les plus simples possibles.

L'histoire la plus couramment utilisée est la trempe thermique [50]. Une chute brutale de température amène le système depuis un état d'équilibre à $T_{initial} > T_g$ dans un état vitreux à $T_{final} < T_g$. La température ainsi que toutes les autres grandeurs du diagramme de phase sont ensuite maintenues constantes pendant toute l'histoire du système. L'évolution de celui-ci est alors appelé vieillissement simple et se caractérise par une lente dérive des observables physiques avec le temps t_{age} passé dans la phase vitreuse. t_{age} est appelé âge du système. L'expérience débute à $t_{age} = t_w = 0$.

1.3.2 Vieillissement des observables physiques : 2 exemples

L'évolution temporelle des observables physiques est dû au fait que le système relaxe vers un état d'équilibre. Cet état peut être atteint durant la durée de l'expérience. Lorsque c'est le cas, les valeurs des grandeurs étudiées n'évoluent plus. Pendant que le système relaxe, l'hypothèse de stationarité n'est plus valable et la propriété d'invariance par translation dans le temps n'est plus vérifiée.

La relaxation des observables physiques du système est appelé vieillissement physique dans la littérature. Afin d'étudier ce phénomène, on peut mesurer ou calculer des grandeurs macroscopiques à un temps telles que la densité $\rho(t_{age})$, l'indice de réfraction $n(t_{age})$ ou l'énergie $E(t_{age})$. Ces grandeurs évoluent lentement avec le temps : elles sont généralement approchées par des exponentielles étirées, par des lois de puissance ayant des exposants faibles ou par des comportements logarithmiques. On peut aussi s'intéresser à des grandeurs à deux temps telles que les fonctions de réponse ou les fonctions de corrélation comme la fonction intermédiaire de diffusion $F_s(q, t, t_w)$. Ces fonctions dépendent à la fois du temps $t_{age} = t_w$, qui s'est écoulé entre le passage de T_g et l'instant où la sollicitation a débuté, et du temps t écoulé depuis le début de la sollicitation. L'étude

du vieillissement des grandeurs à deux temps aboutit à des résultats plus spectaculaires que celui des grandeurs à un temps.

Dans cette section, nous allons présenter les principales caractéristiques de la fonction intermédiaire de diffusion $F_s(q, t, t_w)$ et de la susceptibilité diélectrique linéaire $\chi_1(\omega, t)$. Notons que dans le domaine fréquentiel, $1/\omega$ semble jouer un rôle équivalent à celui de t_w dans le domaine temporel. De plus, rappelons que si la fonction $F_s(q, t, t_w)$ permet une mesure de la dynamique du système, à l'échelle $1/q$, en fonction du temps, $\chi_1(\omega, t)$ sonde la dynamique du système en fréquence (confère section 1.2.1).

1.3.2.1 Fonction intermédiaire de diffusion

La figure 1.15 présente l'évolution temporelle de la fonction intermédiaire de diffusion $F_s(q, t, t_w)$ mesurée après avoir perturbé le système à l'instant t_w . Le système étudié est un liquide moléculaire de type Lennard-Jones et les résultats ont été obtenus en utilisant un algorithme de Monte Carlo [47].

Ralentissement de la dynamique L'étude de la fonction intermédiaire de diffusion permet de comprendre la manière dont le système relaxe. Pour $t_w = 0$, le système relaxe relativement rapidement. Le système atteint son état d'équilibre à la fin de l'expérience. Cela signifie que les molécules bougent encore significativement. Lorsque t_w augmente, le système relaxe plus lentement et l'échelle de temps sur laquelle l'expérience est menée est trop courte pour que le système ait le temps de s'équilibrer. Nous observons donc que plus le système vieillit, plus sa dynamique ralentit i.e. son temps de relaxation $\tau_\alpha(t_{age})$ augmente. Remarquons que cela implique que le système se souvienne du temps t_w passé dans l'état vitreux avant d'avoir été soumis à une faible perturbation extérieure. A une température $T_{final} < T_g$ donnée, t_w joue donc pour $F_s(q, t, t_w)$ un rôle similaire à celui joué par la température pour $F_s(q, t)$ mesurée à $T > T_g$ (voir figure 1.5).

1.3.2.2 Susceptibilité diélectrique linéaire

Les verres de spin sont considérés comme des systèmes modèles pour l'étude de la transition vitreuse. Dans la section 1.3.6, leurs principales caractéristiques phénoménologiques seront présentées et comparées à celles des verres structuraux. Les travaux menés sur les verres de spin portent essentiellement sur le vieillissement de la susceptibilité magnétique linéaire $\chi_m(\omega)$ [51]. C'est pourquoi, par analogie, les chercheurs se sont intéressés à la susceptibilité diélectrique linéaire $\chi_1(\omega)$ des verres structuraux [6, 29, 52–62]. Notons toutefois que les études menées sur les verres structuraux sont moins complètes que celles réalisées sur les verres de spins [52]. Dans cette section, nous allons présenter quelques uns des résultats obtenus par les équipes de Leheny et Lunkenheimer sur du glycérol vitreux.

Les figures 1.16 et 1.17 présentent des mesures réalisées par Leheny *et al* [6] sur du glycérol vitreux ($T_g \approx 190K$). Remarquons que ces mesures sont représentatives de toutes celles publiées.

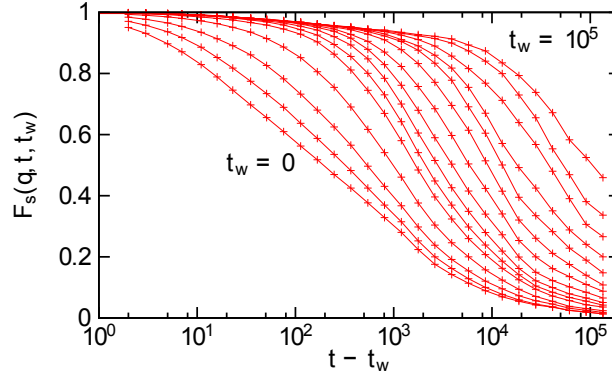


FIGURE 1.15 – **Ralentissement de la dynamique avec l'âge du système.** Le système étudié est un liquide moléculaire de type Lennard-Jones et les résultats ont été obtenus en utilisant un algorithme de Monte Carlo [47]. Le système a subi une trempe rapide de $T_{initial} > T_g$ à $T_{final} < T_g$. A partir de $t_{age} = 0$, la température T est égale à T_{final} . Le système est soumis à une faible perturbation extérieure à l'instant $t_{age} = t_w$ puis l'évolution temporelle de la fonction intermédiaire de diffusion $F_s(q, t, t_w)$ est calculée. La figure représente les résultats obtenus pour 20 valeurs différentes de t_w : de $t_w = 0$ à $t_w = 10^5$ (de gauche à droite). Nous observons que lorsque t_w augmente, le système relaxe plus lentement. Cela signifie que plus le système vieillit plus sa dynamique ralentit i.e. son temps de relaxation $\tau_\alpha(t_{age})$ augmente. D'après [47].

Amplitude de relaxation Leheny *et al* ont étudié le vieillissement simple des parties réelle $\epsilon'(f)$ et imaginaire $\epsilon''(f)$ de la constante diélectrique $\epsilon(f) = \chi_1(f) + 1$. Pour ce faire, ils ont soumis du glycérol vitreux à un champ électrique alternatif de fréquence f . La figure 1.16 présente les résultats obtenus pour $T_{final} = 177.6K$ à quatre fréquences d'excitation différentes. A cette température qui se situe à environ $13K$ en-dessous de T_g , le système s'équilibre en $3 \times 10^6 s$ soit 34 jours ! Notons $\epsilon'_{eq}(f)$ et $\epsilon''_{eq}(f)$ les valeurs des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique à l'équilibre. Pour une fréquence donnée, l'amplitude de la relaxation $\Delta\epsilon''/\epsilon''_{eq}$ est plus grande que $\Delta\epsilon'/\epsilon'_{eq}$. C'est pourquoi, la majeure partie des études menées sur les verres structuraux portent sur le vieillissement de $\epsilon''(f)$. Nous centrerons donc notre étude sur $\epsilon''(f)$.

Plus la fréquence augmente plus l'amplitude de la relaxation i.e. de la décroissance de $\epsilon''(f)$ diminue. Cela est dû à l'allure de la dépendance en fréquence de $\epsilon''(f)$ autour de T_g (confère figure 1.22). A cette température, la fréquence de relaxation f_α du système à l'équilibre est très inférieure à $1Hz$. De ce fait, les expériences de vieillissement présentées sur cette figure sont réalisées dans la zone où $\epsilon''(f)$ décroît. Or, nous avons vu que plus le système vieillit, plus son temps de relaxation augmente. Cela signifie que plus t_{age} augmente, plus le spectre de $\epsilon''(f)$ se décale vers les basses fréquences (confère figure 1.18c). C'est pourquoi les valeurs de $\epsilon''(f)$ diminuent quand t_{age} augmente. De plus, comme la pente locale du spectre de $\epsilon''(f)$ au-delà de f_α diminue lorsque la fréquence augmente, l'amplitude de la relaxation de $\epsilon''(f)$ est plus importante à basse fréquence qu'à haute fréquence. Remarquons que si les mesures de $\epsilon''(f)$ étaient réalisées pour des fréquences petites devant les fréquences de relaxation de T_g et de T_{final} , nous observerions une croissance de $\epsilon''(f)$ avec l'âge du système.

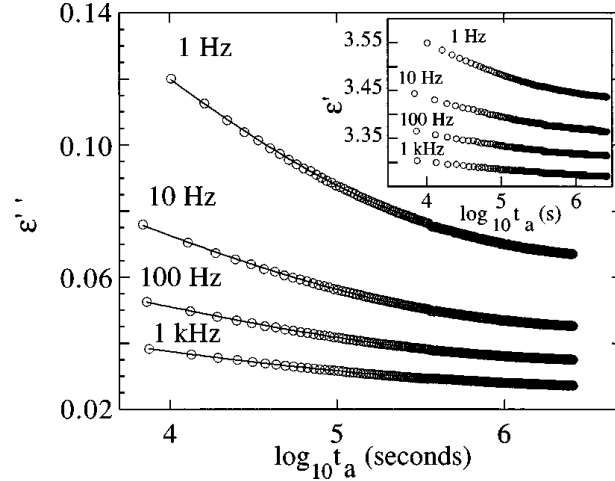


FIGURE 1.16 – **Relaxation de la constante diélectrique du glycérol vitreux.** Le glycérol a été soumis à une trempe de 206.2K à 177.6K. À partir de $t_{age} = 0$, un champ électrique alternatif est appliqué au glycérol vitreux. La réponse du système est étudiée via la mesure des parties réelle $\epsilon'(f)$ et imaginaire $\epsilon''(f)$ de la constante diélectrique $\epsilon(f)$ pour quatre fréquences d'excitation différentes. Les cercles représentent les données expérimentales. Pour une fréquence donnée, nous observons que l'amplitude de la relaxation $\Delta\epsilon''/\epsilon''_{eq}$ est plus grande que $\Delta\epsilon'/\epsilon'_{eq}$. De plus, l'amplitude de la relaxation diminue lorsque la fréquence augmente. Les lignes continues représentent un ajustement des données à partir d'une exponentielle étirée. D'après [6]. Remarquons que dans cette figure t_{age} est noté t_a .

Temps d'équilibration du système La figure 1.17 présente le vieillissement simple de $\epsilon''(f = 200Hz)$ pour deux températures finales différentes [6]. Nous observons que le vieillissement de $\epsilon''(f)$ dépend de l'écart à T_g . De plus, notons que, bien que ce ne soit pas visible sur la figure 1.17, la vitesse d'évolution est d'autant plus élevée que la température est haute [63]. Sur la figure 1.17, les mesures sont portées en fonction de $t_{age}/\tau_{\alpha}^{eq}$. τ_{α}^{eq} est le temps de relaxation structural du système à l'équilibre à $T = T_{final}$. Cette quantité est calculée en extrapolant la loi de Vogel-Fulcher-Tamman décrivant la variation en température de τ_{α} à $T > T_g$ (confère section 1.1.2). La figure 1.17 montre que $\epsilon''(f)$ atteint sa valeur d'équilibre au bout de $t_{age} \approx 10\tau_{\alpha}^{eq}$. De plus, nous pouvons observer que la majeure partie de la relaxation a lieu sur une échelle de temps de l'ordre de τ_{eq} . Cela confirme que, plus t_{age} augmente, plus $\epsilon''(f)$ relaxe lentement car le temps de relaxation τ_{α} du glycérol augmente. Soulignons que Santore *et al* [53] ont montré que toutes les observables physiques d'un verre structural donné ne s'équilibrent pas sur la même échelle de temps. En particulier, Miller et Mac Phail [64] ont observé que, dans le glycérol vitreux, la vitesse du son relaxe plus lentement que la susceptibilité diélectrique linéaire. Ces différences ne sont pas encore complètement comprises.

Décroissance en exponentielle étirée Leheny *et al* ont observé que la décroissance de ϵ'' à une fréquence donnée pouvait être décrite par une exponentielle étirée ou une loi de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [6]. L'idée d'utiliser une loi KWW pour décrire la relaxation d'une observable physique dans le régime vieillissant semble naturelle [65]. En effet, il est établi que cette loi décrit très bien la relaxation des observables à l'équilibre

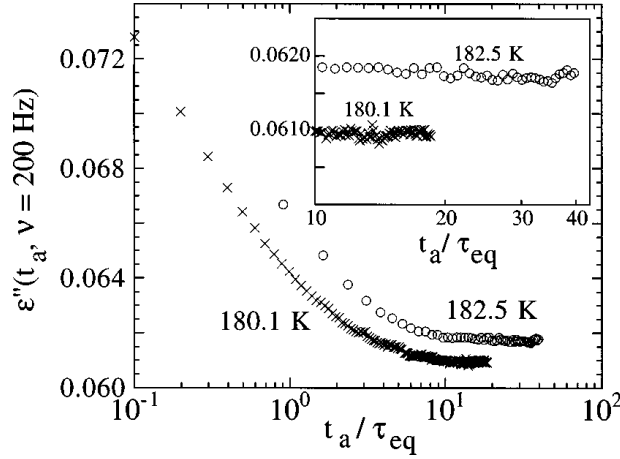


FIGURE 1.17 – **Temps d'équilibration du système.** Cette figure présente le vieillissement simple de $\epsilon''(f = 200\text{Hz})$ pour deux températures finales différentes : 180.1K (croix) et 182.5K (cercles). Nous observons que le vieillissement de $\epsilon''(f)$ dépend de l'écart à T_g . Les données expérimentales sont portées en fonction de $t_{age}/\tau_{\alpha}^{eq}$. τ_{α}^{eq} est le temps de relaxation structural du système à l'équilibre à $T = T_{final}$. Comme l'illustre l'insert, $\epsilon''(f)$ atteint sa valeur d'équilibre au bout de $t_{age} \approx 10\tau_{\alpha}^{eq}$. D'après [6]. Remarquons que dans cette figure t_{age} est noté t_a et τ_{α}^{eq} est noté τ_{eq} .

dans le domaine temporel (confère section 1.2.1.1). Et il semble raisonnable de supposer que, dans ces deux types d'expériences, la relaxation des observables soit induite par le même processus de relaxation structural. Lunkenheimer *et al* [29] ont montré que la dépendance temporelle de $\epsilon''(f)$, à une fréquence donnée, pouvait s'écrire sous la forme :

$$\epsilon''(t_{age}) = (\epsilon''_{t_{age}=0} - \epsilon''_{eq}) \exp[-(t_{age}/\tau_{\alpha}(t_{age}))^{\beta_{age}}] + \epsilon''_{eq} \quad (1.10)$$

avec $\beta_{age} = \beta_{\alpha} \leq 1$ un exposant de type Kohlrausch-Williams-Watts relié à la largeur de la distribution des temps de relaxation du glycérol vitreux. Notons que tant que T_{final} reste peu éloigné de T_g , β_{age} devrait être indépendant de l'âge du système et que sa valeur devrait pouvoir être déduite du spectre équilibré (confère figure 1.18c). La relation 1.10 décrit la relaxation de $\epsilon''(f)$ à condition de prendre à compte le fait que le temps de relaxation structural du système augmente avec l'âge du système comme l'a montré l'étude de la fonction intermédiaire de diffusion. Pour ce faire, Lunkenheimer *et al* [29] ont supposé que durant le vieillissement simple de $\epsilon''(f)$, le taux de relaxation $f_{\alpha} = \nu_{\alpha} = 1/(2\pi\tau_{\alpha})$ décroît lui aussi en suivant une loi KWW :

$$\begin{aligned} \nu_{\alpha}(t_{age}) &= 1/(2\pi\tau_{\alpha}(t_{age})) \\ &= (\nu_{t_{age}=0} - \nu_{eq}) \exp[-(t_{age}2\pi\nu_{\alpha}(t_{age}))^{\beta_{\alpha}}] + \nu_{eq} \end{aligned} \quad (1.11)$$

Cette relation peut être résolue numériquement par itération. Notons que les paramètres $\nu_{t_{age}=0}$, ν_{eq} , et β_{α} sont identiques pour l'ensemble des fréquences étudiées car la dépendance temporelle de τ_{α} est indépendante de la fréquence. $\tau_{\alpha}(t_{age})$ est ensuite injectée dans l'équation 1.10. Cette dernière permet alors de décrire la relaxation de $\epsilon''(f)$ (voir figure 1.18a) avec $\beta_{\alpha} = 0.55$, comme dans le spectre d'équilibre à $T_{final} = 179\text{K}$.

Les mêmes valeurs des paramètres $\nu_{t_{age}=0}$, ν_{eq} , et β_{α} peuvent aussi être utilisées pour décrire la relaxation de la partie réelle $\epsilon'(f)$ de la constante diélectrique car $\epsilon''(f)$ et $\epsilon'(f)$

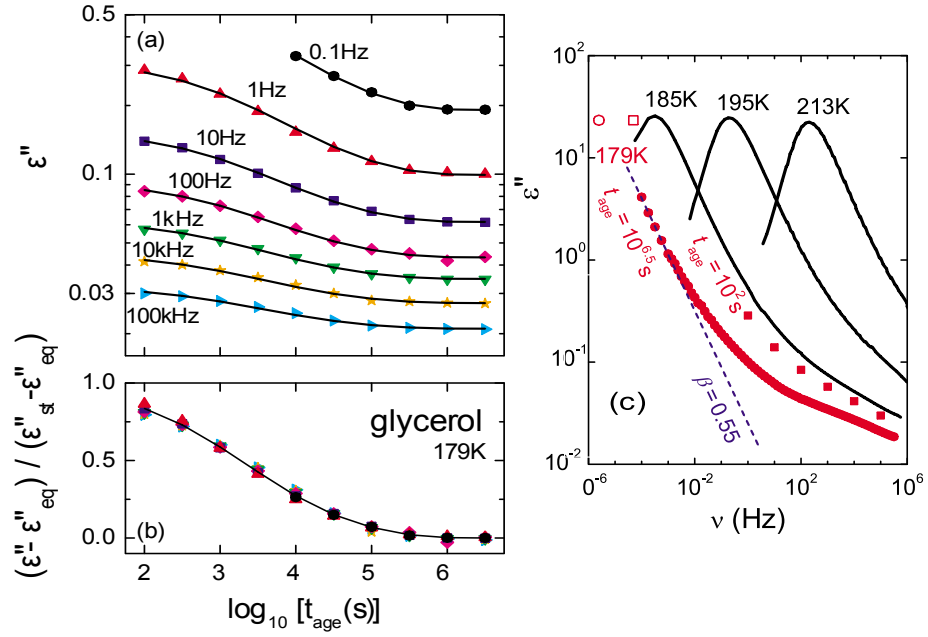


FIGURE 1.18 – **Décroissance en exponentielle étirée et courbe maîtresse.** Lunkenheimer *et al* [29] ont étudié le vieillissement de $\epsilon''(f)$ à différentes fréquences d'excitation supérieures à $f_\alpha(T_g)$ pour $T_{final} = 179K$. La figure a présente les données expérimentales obtenues (symboles). Les lignes continues représentent un ajustement de ces données à l'aide des équations 1.10 et 1.11 sur l'ensemble des valeurs de t_{age} étudiées. La figure b présente la courbe maîtresse obtenue en portant en ordonnée $(\epsilon''(f) - \epsilon''_{eq}(f)) / (\epsilon''_{t_{age}=0}(f) - \epsilon''_{eq}(f))$. Notons que sur cette figure $\epsilon''_{t_{age}=0}$ est noté ϵ''_{st} . La figure c illustre le fait que le spectre de $\epsilon''(f)$ se décale vers les basses fréquences lorsque t_{age} augmente car $\tau_\alpha(t_{age})$ croît aussi.

sont reliées par des relations de Kramers-Kroning [62]. Remarquons que si les fréquences étudiées se situent juste en-dessous de f_α à T_g alors la dépendance temporelle de $\epsilon''(f)$ est plus compliquée et les équations 1.10 et 1.11 ne permettent pas de la décrire [65].

Soulignons que des résultats similaires ont été obtenus sur des liquides de type B [65]. Celà montre que, quelque soit le processus dynamique dominant dans la gamme de fréquence étudiée (pic α , pic β ou aile β), le vieillissement de $\epsilon''(\omega)$ est toujours induit par le processus de relaxation structural α .

Courbe maîtresse La dépendance temporelle de τ_α étant indépendante de la fréquence, l'équation 1.10 contient seulement deux paramètres variant avec la fréquence : $\epsilon''_{t_{age}=0}$ et ϵ''_{eq} . Lunkenheimer *et al* [29] ont donc montré qu'il est possible de ramener toutes les courbes de la figure 1.18a à une courbe maîtresse ne dépendant que de t_{age} en portant en ordonnée la quantité $(\epsilon''(f) - \epsilon''_{eq}(f)) / (\epsilon''_{t_{age}=0}(f) - \epsilon''_{eq}(f))$, confère figure 1.18b. Cette courbe maîtresse diffère de celle observée dans les polymères et les verres de spins où $\chi''_m(t_{age}, \omega) - \chi''_m(eq, \omega)$ ne dépend que de ωt_{age} [51]. Léheny *et al* ont montré qu'une courbe maîtresse ne dépendant que de ωt_{age} ne peut pas être obtenue à partir de mesures de $\epsilon''(\omega)$ réalisées sur du glycérol vitreux [6].

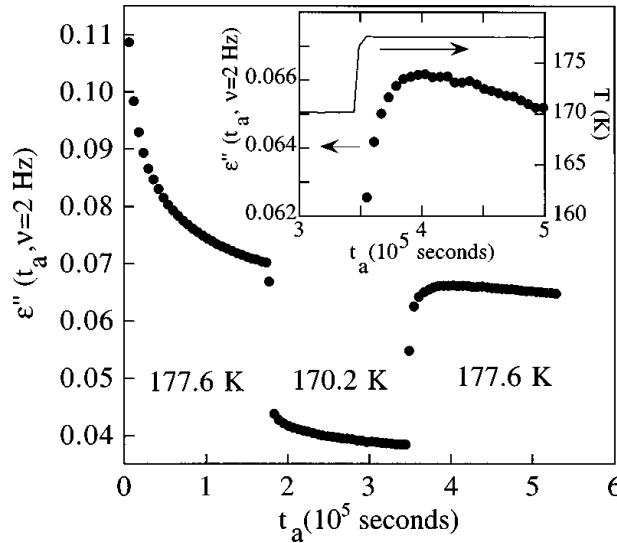


FIGURE 1.19 – **Effet mémoire.** Etude de la partie imaginaire de la constante diélectrique $\epsilon''(f = 2\text{ Hz})$ du glycérol vitreux lors d'une expérience de cycle négatif de température : $T_{f1} \rightarrow T_{f2} < T_{f1} \rightarrow T_{f1}$ avec $T_{f1} = 177.6\text{ K}$ et $T_{f2} = 170.2\text{ K}$. Lorsque l'échantillon est réchauffé de T_{f2} à T_{f1} , la valeur de ϵ'' augmente et sa relaxation reprend à la valeur où elle s'était arrêtée avant la diminution de température. C'est ce que l'on appelle l'effet mémoire. D'après [6]. Remarquons que dans cette figure t_{age} est noté t_a .

1.3.3 Effets mémoire et rajeunissement

Les effets mémoire et rajeunissement ont surtout été étudiés dans les verres de spins (voir par exemple [51] pour une revue) et les polymères [66–69]. Nous allons présenter l'effet mémoire observé par Leheny *et al* dans [6] sur du glycérol vitreux. L'effet mémoire est obtenu lorsqu'on fait subir au système des petits cycles de température pendant son vieillissement. La figure 1.19 montre le résultat sur la partie imaginaire de la constante diélectrique $\epsilon''(f = 2\text{ Hz})$ d'une expérience de cycle négatif de température. Notons que les caractéristiques visibles à 2 Hz sont identiques à celles observées à d'autres fréquences [6]. Le glycérol a été refroidi depuis $T > T_g$ jusqu'à une température $T_{f1} = 177.6\text{ K}$. ϵ'' a relaxé à cette température pendant deux jours. Ensuite, la température a été diminuée de -7.4 K et ϵ'' a vieilli pendant deux jours à $T_{f2} = 170.2\text{ K}$. Enfin, le système a été ramené à la température T_{f1} où ϵ'' a relaxé à nouveau.

Effet mémoire Lorsque l'échantillon est réchauffé de T_{f2} à T_{f1} , la valeur de ϵ'' augmente et sa relaxation reprend à la valeur où elle s'était arrêtée avant la diminution de température. Tout se passe donc comme si la relaxation qui a eu lieu à T_{f2} n'avait pas du tout affecté le système. C'est ce que l'on appelle l'effet mémoire. Le paradoxe, dans cette expérience, provient bien sûr du fait que le système a effectivement évolué pendant le cycle à T_{f2} . L'effet mémoire serait un effet trivial si aucune évolution n'était observée à T_{f2} , puisqu'on pourrait dire alors que le système est complètement gelé à plus basse température et que toutes les observables physiques retrouvent leurs valeurs

précédentes lorsqu'on réchauffe. Remarquons que cet effet mémoire a été observé sur d'autres observables des verres structuraux par Moynihan *et al* [56].

Rajeunissement Sur la figure 1.19, nous observons que le passage de T_{f1} à T_{f2} ne s'accompagne pas d'un saut de ϵ'' contrairement à ce qui est observé lors d'expériences similaires sur la partie imaginaire de la susceptibilité diélectrique magnétique alternative $\chi_m''(\omega)$ des verres de spins (confère section 1.3.6.3 et figure 1.26). L'effet rajeunissement n'est donc pas visible pour les verres structuraux sur ce type d'expérience. Cependant, Yardimci *et al* [52] ont montré qu'il pouvait être observé sur des expériences plus sophistiquées.

1.3.4 Température effective

Les verres structuraux évoluent lentement hors équilibre avec une faible production d'entropie [70]. Ils ont purement une dynamique de relaxation. Pour décrire de tels systèmes, on ne peut pas utiliser la thermodynamique et la mécanique statistique usuelles [71]. En particulier le théorème de fluctuation-dissipation (TFD) n'est plus vérifié.

Théorème de fluctuation-dissipation Rappelons que ce théorème relie, à l'équilibre thermodynamique, les propriétés dynamiques d'un système (fonctions de réponses) à ses propriétés d'équilibre (fluctuations spontanées). Soit $C(t, t_w)$ une fonction de corrélation des fluctuations spontanées et $R(t, t_w)$ la fonction de réponse linéaire associée. A l'équilibre thermodynamique, le théorème de fluctuation-dissipation s'écrit :

$$R(t - t_w) = \frac{1}{k_B T} \frac{\partial C(t - t_w)}{\partial t_w} = - \frac{\partial \chi(t - t_w)}{\partial t_w} \quad (1.12)$$

où χ est l'intégrale de la fonction de réponse linéaire R : $\chi(t, t_w) = \int_{t_w}^t R(t, s) ds$, T la température thermodynamique (du thermostat) et k_B la constante de Boltzman. Un diagramme paramétrique de χ en fonction de C donnerait ainsi une ligne droite de pente $-1/k_B T$.

Définition de la température effective en champ moyen Le fait que l'on puisse définir une température effective pour les systèmes vitreux a été suggéré par la solution exacte d'une famille de modèles proposée pour décrire le comportement des verres de spins et des verres structuraux [72]. Ces modèles nommés p - *spin* décrivent des spins avec des interactions aléatoires (figées dans le temps) et sont traités en champ moyen. Hors d'équilibre, les fonctions $C(t, t_w)$ et $R(t, t_w)$ évoluent vers leurs valeurs à l'équilibre $C_{eq}(t - t_w)$ et $R_{eq}(t - t_w)$. Elles peuvent donc être écrites comme la somme de deux contributions :

$$C(t, t_w) = C_{ag}(t, t_w) + C_{eq}(t - t_w) \text{ et } R(t, t_w) = R_{ag}(t, t_w) + R_{eq}(t - t_w) \quad (1.13)$$

et le théorème de fluctuation-dissipation est violé. En effet, seules les contributions $C_{eq}(t - t_w)$ et $R_{eq}(t - t_w)$ sont stationnaires et vérifient le théorème de fluctuation-dissipation. Cugliandolo et Kurchan ont montré que les parties vieillissantes $C_{ag}(t, t_w)$ et $R_{ag}(t, t_w)$ sont, elles, reliées par une forme généralisée du théorème fluctuation-dissipation [70] :

$$R_{ag}(t, t_w) = \frac{X(t, t_w)}{k_B T} \frac{\partial C_{ag}(t, t_w)}{\partial t_w}, t > t_w \quad (1.14)$$

où $X(t, t_w) < 1$ est appelé le rapport fluctuation-dissipation (RFD) [73]. La température effective T_{eff} est définie en fonction du rapport fluctuation-dissipation par la relation :

$$k_B T_{eff}(t, t_w) = \frac{k_B T}{X(t, t_w)} \quad (1.15)$$

Un diagramme paramétrique de χ en fonction de C donnerait ainsi une courbe qui dans le régime stationnaire peut être décrite par une droite de pente $-1/k_B T$ et dans le régime vieillissant par une droite de pente $-1/k_B T_{eff}$.

Dans le modèle à p -spin, les systèmes vitreux sont caractérisés par une seule température effective T_{eff} supérieure à celle du thermostat T . C'est celle à laquelle les modes lents sont quasi-équilibrés [18]. Enfin, notons que les travaux de Cugliandolo, Kurchan et Peliti [70] ont montré que T_{eff} avait bien le sens d'une température thermodynamique qui décrit les échanges thermiques.

Mesure de T_{eff} Les résultats ci-dessus ne sont strictement exacts qu'en champ moyen. Des mesures ont été réalisées pour tester ces prédictions [74–77]. En ce qui concerne les verres structuraux, les premiers résultats concluants furent obtenus par Grigera et Israeloff [60] sur du glycérol vitreux. Ces derniers ont mesuré l'évolution temporelle du bruit de polarisation du glycérol dans un circuit résonnant à $f_0 = 7.7 \text{ Hz}$. Cette expérience met en évidence une violation du théorème de fluctuation-dissipation dans le régime vieillissant. L'évolution temporelle de la température effective est représentée sur la figure 1.20. Dans le régime vieillissant, la température effective est supérieure de 5 K à la température du thermostat, soit une violation de l'ordre de 3%. Cette déviation s'étend sur un temps très long devant la fréquence de travail, avant de relaxer pour atteindre finalement la température de thermalisation. Cette étude apporte donc un premier argument en faveur des approches champ moyen. Elle présente néanmoins l'inconvénient de ne tester qu'une seule échelle de temps $\tau_0 \approx 1/f_0$. En raison de la difficulté inhérente à la mesure de bruit, il est très difficile de réaliser des expériences plus complètes. Cependant, quelques équipes ont réussi à mener à bien de telles expériences. Citons, par exemple, les mesures réalisées par l'équipe de Ciliberto [75–77] sur un polymère (le polycarbonate) et un colloïde (la Laponite). D'après les résultats obtenus sur le polycarbonate, la température effective mesurée à un instant t_{age} donné semble dépendre de la température finale, de la vitesse de trempe ainsi que de la fréquence [77]. Enfin, notons que plus T_{final} est proche de T_g , plus le théorème de fluctuation-dissipation est rapidement satisfait.

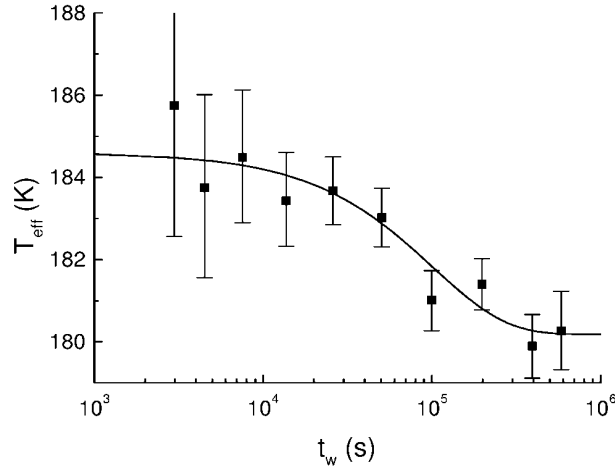


FIGURE 1.20 – **Evolution temporelle de la température effective.** La mesure a été effectuée sur du glycérol vitreux à la fréquence $f_0 = 7.7 \text{ Hz}$. Le glycérol a subi une trempe rapide ($\sim 1 \text{ K/min}$) de $T_{\text{initial}} = 210 \text{ K}$ à $T_{\text{final}} = 179.8 \text{ K}$. Aux temps courts, qui correspondent ici au régime vieillissant, la température effective est supérieure de 5 K à la température du thermostat, ce qui signifie que le théorème de fluctuation-dissipation est violé. Cette déviation s'étend sur environ 10^5 s . Ensuite, la valeur de la température effective diminue pour atteindre finalement la température de thermalisation. La ligne noire représente un ajustement des données expérimentales avec une exponentielle étirée. Remarquons que dans cette figure t_{age} est noté t_w . D'après [60].

1.3.5 Température fictive

La température est définie en thermodynamique uniquement pour des systèmes à l'équilibre. Pour les systèmes vitreux dans le régime vieillissant, l'idée que le système soit décrit par plusieurs températures a été introduite dans un premier temps à partir du concept phénoménologique de température fictive par Tool en 1924 [78, 79]. Ce concept a ensuite été étendu par Narayanaswamy et Moynihan [80, 81] aux systèmes présentant une large distribution des temps de relaxation afin de prendre en compte le caractère non-exponentiel de la relaxation vers l'équilibre.

Définition de la température fictive Dans le modèle de Tool-Narayanaswamy-Moynihan [80, 81], une propriété mesurée par $p(T)$, évoluant avec la température, se retrouve « figée » quand la température est baissée sous T_g . La température fictive T_{fic} est celle pour laquelle le système atteindrait cette valeur s'il était à l'équilibre (i.e. refroidit très lentement) : $p(T) = p_{\text{Liq}}(T_{\text{fic}})$. On a par conséquent l'inégalité : $T < T_{\text{fic}} < T_g$. Cette définition est illustrée sur la figure 1.21. Lorsque la propriété $p(T)$ relaxe vers sa valeur d'équilibre, on peut pour tout t_{age} associer à la valeur de $p(t_{\text{age}})$ une valeur $p_{\text{Liq}}(T_{\text{fic}}(t_{\text{age}}))$. A l'équilibre, la température fictive est égale à celle du thermostat et $\frac{dT_{\text{fic}}}{dt_{\text{age}}} = 0$. Cela signifie que le temps de relaxation évolue avec l'âge du système : $\tau_\alpha(t_{\text{age}})$ dépend non seulement de la température du thermostat T mais également de la température fictive T_{fic} [81].

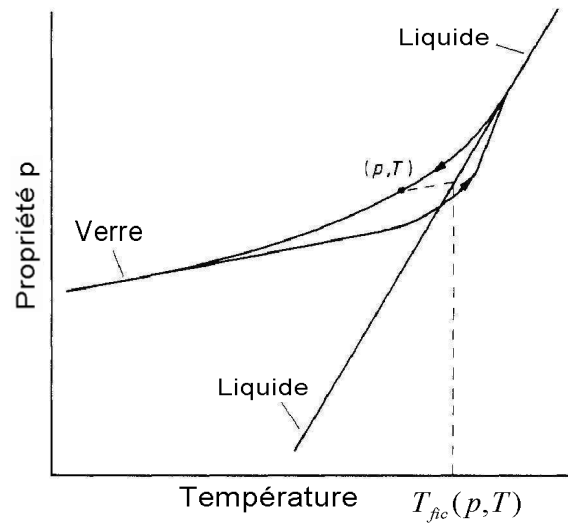


FIGURE 1.21 – **Définition de la température fictive.** Dans le modèle de Tool-Narayanaswamy-Moynihan [80, 81], une propriété mesurée par $p(T)$, évoluant avec la température, se retrouve « figée » quand la température est baissée sous T_g . La température fictive T_{fic} est celle pour laquelle le liquide atteindrait cette valeur : $p(T) = p_{Liq}(T_{fic})$. De ce fait, $T < T_{fic} < T_g$. D'après [81].

Soulignons que la température fictive décrite ici est sans lien direct avec la température effective de la section précédente [70]. En effet, la température effective est obtenue par une généralisation du théorème fluctuation-dissipation aux systèmes à faibles production d'entropie et résulte donc de la mesure de deux quantités distinctes. De plus, elle joue un rôle similaire à celui d'une température thermodynamique [70]. La température fictive est, elle, déduite d'une seule observable (enthalpie ou susceptibilité diélectrique par exemple). En outre, elle n'est qu'un outil phénoménologique permettant de décrire la relaxation d'une observable du système. Grigera et Israeloff [60] ont d'ailleurs vérifié que ces deux températures étaient différentes pour du glycérol vitreux.

Les deux notions de température fictive et effective sont donc de nature très différente. Si la température effective est la notion qui est le plus rigoureusement définie, c'est le concept de température fictive qui est le plus utilisé par les expérimentateurs et les industriels.

Propriétés de T_{fic} Une seule température fictive ne permet pas de décrire l'état vitreux d'un système car toutes les observables ne relaxent pas de la même manière [78]. De ce fait, à un instant t_{age} donné, les observables ne sont pas toutes décrites par la même température fictive [81, 82]. De plus, si le concept de température fictive permet de décrire la relaxation d'une observable et donc de caractériser la dynamique du système, elle donne peu de renseignements sur la structure microscopique du système [78]. Enfin, pour une observable donnée relaxant vers sa valeur d'équilibre, l'évolution de la température fictive avec l'âge du système dépend finement de l'histoire thermique du système, et notamment de la vitesse de trempe [81].

Mise en évidence expérimentale Le concept de température fictive a été utilisé par un grand nombre d'expérimentateurs, notamment dans le domaine des polymères (voir [78] pour une revue). Nous allons présenter les résultats obtenus par Leheny *et al* [6, 63] sur du glycérol vitreux. Ces résultats montrent que le concept de température fictive est relevant pour décrire la relaxation de la partie imaginaire $\chi''(\omega)$ de la susceptibilité diélectrique du glycérol vitreux pour des trempes jusqu'à $T_{final} \approx T_g - 15K$.

Dans un premier temps, l'équipe de Leheny a mesuré la dépendance en fréquence de la constante diélectrique $\epsilon(f) = \chi_1(f) + 1$ à l'équilibre à $T > T_g$ et $T < T_g$. Ces résultats sont présentés sur la figure 1.22. Ensuite, Leheny *et al* ont étudié le vieillissement simple, suivant une trempe à $T_{final} \approx T_g - 13K$, de la partie imaginaire $\epsilon''(f)$ de la constante diélectrique pour différentes fréquences d'excitation comprises entre $10^{-2}Hz$ et 10^6Hz . Cela leur a permis de tracer la dépendance en fréquence de $\epsilon''(f)$ pour différentes valeurs de t_{age} (confère figure 1.23). Sur cette figure, les symboles creux représentent les données expérimentales prises durant l'expérience de vieillissement simple et les lignes en pointillés les mesures réalisées à l'équilibre à $T < T_g$. Nous observons qu'il est possible d'associer, à la dépendance en fréquence relevée à une valeur de t_{age} donnée, un spectre mesuré à l'équilibre. Cela signifie qu'une seule température fictive est nécessaire pour décrire le vieillissement du spectre de $\epsilon''(f)$. De plus, plus l'âge du système est grand plus le spectre équilibré associé a été mesuré à une température basse. Or, nous savons que les exposants permettant de caractériser la décroissance de $\epsilon''(f)$ au-delà du pic α évoluent faiblement avec la température [6]. Nous en déduisons donc que le spectre de $\epsilon''(f)$ n'évolue pas de la même façon en tout f : il se décale vers les basses fréquences et se déforme faiblement lorsque $\tau_\alpha(t_{age})$ augmente. Notons que cela contredit le principe de superposition « temps/âge du système » souvent vérifié lors du vieillissement simple de polymères [50]. Ce principe est équivalent à la propriété de superposition temps/température qui est utilisée pour décrire les spectres mesurés à l'équilibre (confère section 1.2.1.2).

Remarque Des expériences similaires réalisées pour des trempes à $T_{final} < T_g - 15K$ ont abouti à des résultats différents [6]. Pour ce type de trempe, il ne semble pas possible d'associer, à la dépendance en fréquence relevée à une valeur de t_{age} donnée, un spectre mesuré à l'équilibre. En fait, il apparaît que deux températures fictives différentes sont nécessaires pour décrire l'ensemble du spectre [6]. Cela est sans doute lié au fait que plus T_{final} diminue, plus la gamme de fréquence étudiée s'éloigne du pic α et est sensible aux autres types de relaxations. D'ailleurs, il a été montré que pour les verres structuraux dits de type B (confère section 1.2.1) et possédant une relaxation de Johari-Goldstein distincte de la relaxation α autour de T_g , une seule température fictive ne suffisait pas à décrire l'ensemble du spectre [83]. Notons cependant que la dynamique de relaxation du pic β_{JG} semble être la même que celle du pic α .

1.3.6 L'exemple des verres de spin

Historiquement, l'exemple des verres de spin a été d'une aide précieuse pour la compréhension du comportement des verres structuraux. On désigne par l'expression verre

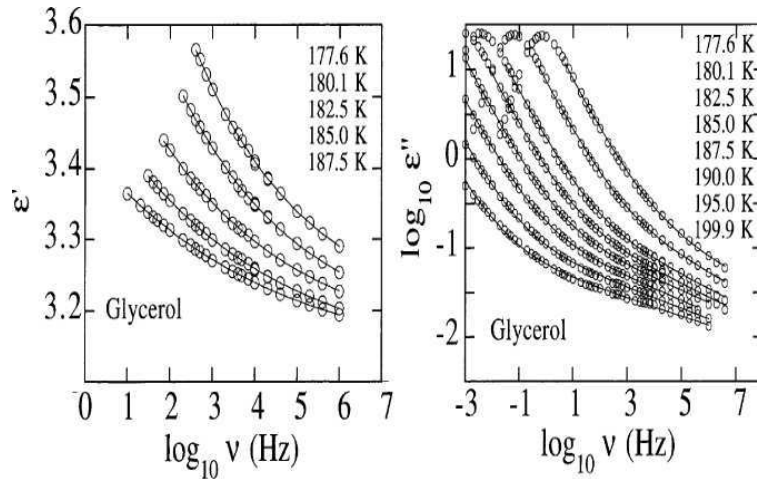


FIGURE 1.22 – **Spectres diélectriques du glycérol à l'équilibre** à $T > T_g$ et $T < T_g$. Leheny et al ont mesuré les dépendances en fréquence des parties réelles $\epsilon'(f)$ et imaginaire $\epsilon''(f)$ de la constante diélectrique $\epsilon(f)$ à l'équilibre pour 3 températures au-dessus de $T_g \approx 190K$ et pour 5 températures en-dessous de T_g . Cela leur a permis de tester la validité du concept de température fictive (confère figure 1.23). D'après [63].

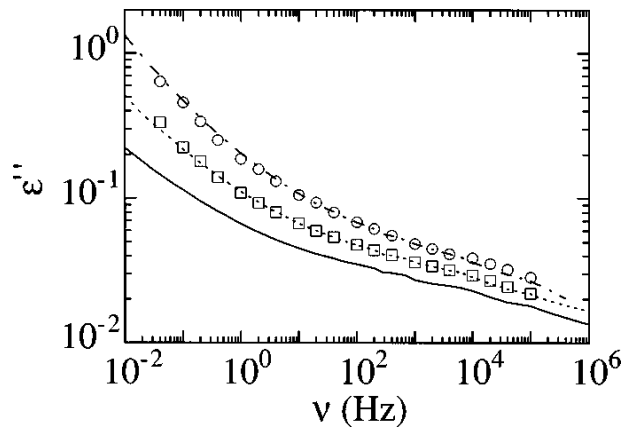


FIGURE 1.23 – **Existence d'une température fictive.** Leheny et al ont étudié le vieillissement simple, suivant une trempe de $T_{initial} = 206.2K$ à $T_{final} = 177.6K$, de la partie imaginaire $\epsilon''(f)$ de la constante diélectrique pour différentes fréquences d'excitation comprises entre $10^{-2}Hz$ et 10^6Hz . Cela leur a permis de tracer la dépendance en fréquence de $\epsilon''(f)$ pour deux valeurs de t_{age} différentes : $t_{age} = 200s$ (cercles) et $t_{age} = 2 \times 10^4s$ (carrés). Ces résultats sont comparés aux dépendances en fréquence de $\epsilon''(f)$ mesurées à l'équilibre à $T < T_g$ (voir figure 1.22) à trois températures différentes : $T = 177.6K$ (ligne noire), $T = 180.1K$ (pointillés) et $T = 182.5K$ (tirés). Nous observons qu'il est possible d'associer, à la dépendance en fréquence relevée à une valeur de t_{age} donnée, un spectre mesuré à l'équilibre. Cela signifie qu'une seule température fictive est nécessaire pour décrire le vieillissement du spectre de $\epsilon''(f)$ du glycérol vitreux à $T_{final} \approx T_g - 13K$. D'après [6].

de spin la phase basse température de certains matériaux magnétiques qui possèdent la propriété de passer, lorsque l'on abaisse la température jusqu'à la valeur T_c , d'un état paramagnétique à un état où les spins sont figés dans des directions aléatoires. Aucun ordre conventionnel à longue distance ne peut s'établir, ni ferromagnétique, ni antiferromagnétique : on parle d'ordre amorphe à longue portée [47]. Les verres de spin sont des systèmes hors équilibre évoluant avec une dynamique lente [51].

Après avoir présenté les principales caractéristiques des verres de spin canoniques, nous mettrons en évidence que, contrairement aux verres structuraux, les verres de spin présentent une véritable transition de phase thermodynamique. Ensuite, nous résumerons les principaux aspects phénoménologiques des verres de spin et nous comparerons les résultats obtenus aux mesures réalisées sur du glycérol vitreux présentées dans les sections précédentes. Enfin, nous discuterons l'analogie qu'il est possible de faire entre ces deux types de systèmes vitreux.

1.3.6.1 Les verres de spin canoniques et les autres

Les premières études sur les verres de spin ont été principalement réalisées sur des composées intermétalliques nommés verres de spin canoniques. Ces derniers sont synthétisés à partir d'un matériau non magnétique (métal noble : Ag, Au, Cu, Pt) au sein duquel sont introduites en faible pourcentage des impuretés magnétiques (des métaux de transition : Mn, Fe). Le moment magnétique d'une impureté produit une polarisation magnétique des électrons de conduction du métal hôte. Les moments magnétiques des autres impuretés sentent le champ magnétique local produit par les électrons de conduction polarisés et tentent de s'aligner avec lui. Les interactions entre spins peuvent être représentées par une fonction oscillante i.e. dont le signe change avec la distance. Dans la mesure où les distances entre les spins sont aléatoires, certaines interactions d'un spin particulier avec ses voisins vont être positives, et favoriser un alignement antiparallèle, d'autres négatives et favoriser un alignement parallèle. Le désordre existant sur les constantes de couplage est dit gelé car il provient de celui sur les positions des atomes magnétiques et ces positions sont fixes. Par ailleurs, aucun alignement des spins ne pouvant satisfaire simultanément toutes les interactions, on dit que le système est frustré.

Ensuite, d'autres types de verre de spins ont été découverts. Citons par exemple les verres de spin isolants qui ont des interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques contradictoires [51]. Il semble donc que la nature microscopique ne soit pas très importante et que le comportement verre de spin apparaît dès lors qu'il existe une distribution aléatoire des interactions.

1.3.6.2 Une transition de phase thermodynamique

Les matériaux magnétiques peuvent présenter une transition para/ferromagnétique au cours de laquelle la longueur de corrélation caractéristique va diverger, tout comme la susceptibilité linéaire. Dans certaines conditions, une transition para/verre de spins

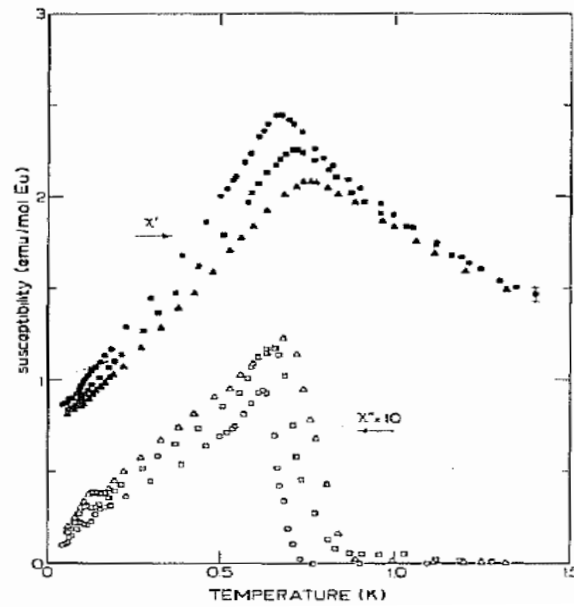


FIGURE 1.24 – **Pic de la susceptibilité alternative linéaire.** Les dépendances en température des parties réelles χ' (en haut, symboles pleins) et imaginaire χ'' (en bas, symboles creux) de la susceptibilité alternative d'un échantillon verre de spin isolant $\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{S}$ ont été mesurées à différentes fréquences : 10.9 Hz (cercles), 261 Hz (carrés), 1969 Hz (triangles). Le champ a.c. appliqué valait : $h = 0.10\text{Oe}$. χ' et χ'' présentent un pic qui se décale faiblement quand la fréquence d'excitation diminue. D'après Hüser et al [87].

peut aussi avoir lieu. Mais contrairement à la transition liquide surfondu/verre structural, il s'agit d'une véritable transition de phase thermodynamique du second ordre avec un comportement critique et des exposants universels qui ont fait l'objet de nombreuses études [84–86]. Comme dans les verres structuraux, la susceptibilité linéaire ne diverge pas dans les verres de spins. Par contre, dans les verres de spins les susceptibilités non linéaires statiques divergent [85]. Notons qu'expérimentalement, ce sont les susceptibilités alternatives qui sont le plus étudiées.

Pic de la susceptibilité alternative linéaire La susceptibilité magnétique linéaire alternative $\chi_m(\omega)$ (c'est à dire la réponse à un faible champ magnétique oscillant à la fréquence ω) ne diverge pas mais présente un pic marqué dans sa dépendance en température. Ce comportement est illustré sur la figure 1.24 pour un échantillon verre de spin isolant. Un pic est observé à la fois sur la partie réelle $\chi'(\omega)$ et sur la partie imaginaire $\chi''(\omega)$ de $\chi_m(\omega)$. Il est associé à un gel des processus dynamiques possédant un temps caractéristique de l'ordre de $1/\omega$. On observe alors que la position de ce pic diminue faiblement lorsque la fréquence du champ diminue et on peut définir la température de transition vitreuse T_g comme l'extrapolation à fréquence nulle de la position de ce pic [87].

Divergence des susceptibilités alternatives non linéaires Expérimentalement, on ne peut pas mesurer une véritable divergence des susceptibilités alternatives non

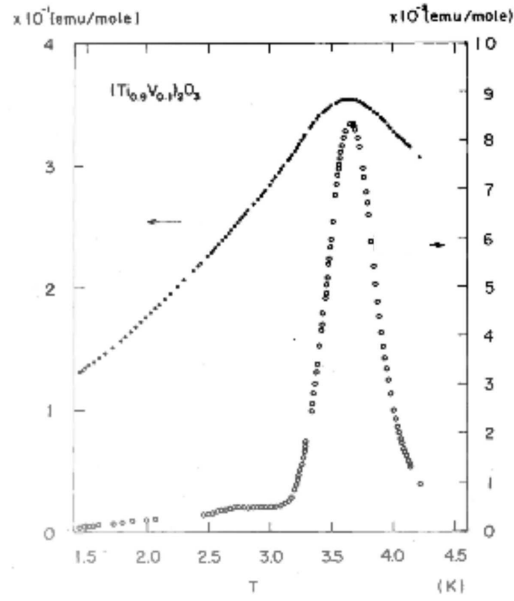


FIGURE 1.25 – **Divergence de la susceptibilité alternative non linéaire d'ordre 3.** Les dépendances en température des susceptibilités alternatives linéaire (en haut, symboles pleins) et non linéaire (en bas, symboles creux) d'un échantillon de $(Ti_{0.9}V_{0.1})_2O_3$ ont été mesurées pour une fréquence d'excitation égale à 80 Hz. Le champ a.c. appliqué valait 10 G. Les deux susceptibilités alternatives présentent un pic centré autour de T_c . D'après Miyako et al [88].

linéaires (même dans leurs limites statiques $\omega \rightarrow 0$) puisque l'échantillon n'est pas de taille infinie. Toutefois, il est possible d'observer un pic centré à la température de transition T_c (donnée par $\chi_m(\omega)$), comme l'illustre la figure 1.25. Ces mesures ont été effectuées par Miyako *et al* [88] sur la susceptibilité alternative non linéaire d'ordre 3 (les ordres pairs sont nuls par raison de symétrie). Remarquons que Lévy *et al* [73, 85, 89] ont montré que les susceptibilités alternatives non linéaires d'ordre 5 et 7 divergent aussi.

1.3.6.3 Vieillessement, rajeunissement et mémoire

Dans la phase verre de spins se développent des phénomènes de vieillissement, rajeunissement et mémoire dont certains sont communs avec les verres structuraux. Ces phénomènes sont visibles sur les susceptibilités linéaires d.c. et a.c. (voir [51] pour une revue). Dans cette section, nous ne présenterons que quelques uns des résultats obtenus sur la susceptibilité magnétique alternative $\chi_m(\omega)$ des verres de spin.

Vieillessement Lorsqu'on mesure la susceptibilité alternative après une trempe à une température $T < T_c$, on observe une décroissance lente de cette susceptibilité en fonction du temps t_{age} passé dans la phase basse température. Alors que la décroissance de la susceptibilité diélectrique des verres structuraux est bien décrite par une exponentielle étirée (confère section 1.3.2.2), la relaxation de $\chi_m(\omega)$ suit une loi de puissance ou une décroissance en $\log(t_{age})$ [90]. Par contre, comme pour les verres structuraux, plus la

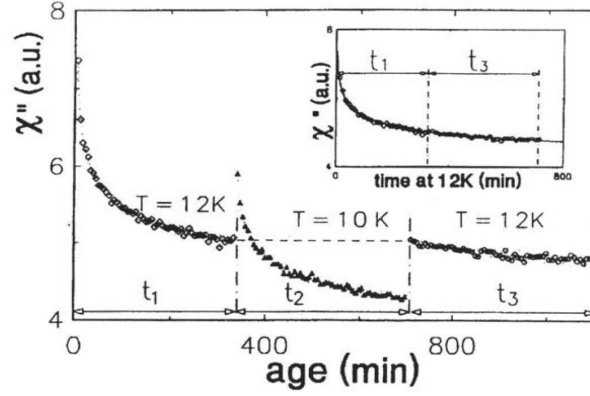


FIGURE 1.26 – **Effets mémoire et rajeunissement.** Effet d'un cycle négatif de température de $T_{f1} \rightarrow T_{f2} < T_{f1} \rightarrow T_{f1}$ avec $T_{f1} = 12K = 0.72T_g$ et $T_{f2} = 10K$ sur la partie imaginaire χ'' de la susceptibilité linéaire du verre de spin isolant $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$. La fréquence d'excitation est de $0.01Hz$. Les effets mémoire et réjuvenation sont visibles alors que seul l'effet mémoire est observé lors d'expériences similaires sur des verres structuraux [6]. D'après [91].

fréquence d'excitation est élevée, plus l'amplitude de la relaxation est faible. De même, l'amplitude de la relaxation de $\chi'(\omega)$ est inférieure à celle de $\chi''(\omega)$. Notons que la dynamique du verre de spin est lente et non stationnaire, puisqu'elle dépend de deux temps : le temps d'attente t_w qui est ici $1/\omega$ et l'âge du système t_{age} .

La susceptibilité alternative $\chi_m(\omega)$ peut s'écrire comme la somme d'une partie stationnaire $\chi_m(eq, \omega)$ et d'une partie non stationnaire $\chi_m(t_{age}, \omega)$. On observe alors que la partie non stationnaire obéit à une loi d'échelle en ωt_{age} [90]. Cette dernière signifie simplement que plus la fréquence est basse, plus le temps pendant lequel on peut observer une relaxation significative de la susceptibilité alternative est grand. D'après Leheny *et al* [6], la relaxation de la susceptibilité diélectrique linéaire dans les verres structuraux n'est pas compatible avec une telle courbe maîtresse.

Effets rajeunissement et mémoire La figure 1.26 [91] présente le résultat d'une expérience similaire à celle décrite à la section 1.3.3 : le verre de spin isolant $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ a subi un cycle de température négatif. Contrairement aux résultats obtenus sur du glycérol vitreux, nous observons un effet de rajeunissement. En effet, lorsque le système est à nouveau refroidit de $12K$ à $10K$, $\chi''(\omega)$ cesse de diminuer, au contraire sa valeur augmente jusqu'à approximativement atteindre la valeur qu'elle aurait eue à la même température sans la période d'attente à $12K$. Ensuite, $\chi''(\omega)$ rediminue en suivant l'évolution qu'elle aurait suivie si cette attente n'avait pas eu lieu. En d'autres termes, l'effet du redémarrage du refroidissement est d'abord de relancer la dynamique comme si le système était directement arrivé à $10K$: c'est ce qu'on appelle le rajeunissement. Le point crucial dans cette expérience, est que malgré ce rajeunissement, on observe, lorsque l'échantillon est réchauffé de $10K$ à $12K$, que la relaxation de $\chi''(\omega)$ après le cycle de température peut être mise en exacte continuité de celle qui a eu lieu avant le cycle (voir l'insert de la figure 1.26) comme si le temps d'attente à $10K$ n'avait pas du tout affecté la relaxation de $\chi''(\omega)$. C'est l'effet mémoire.

Interprétation de l'effet mémoire Alors que l'origine de l'effet rajeunissement est encore mal connue, l'effet mémoire semble être lié au fait que la dynamique lente du système a lieu sur différentes échelles de longueur [18]. Les différentes échelles de longueur dépendent fortement de la température et des échelles de temps correspondantes. C'est pourquoi, deux expériences réalisées à deux températures différentes sondent deux échelles de longueurs différentes. Ainsi, à $T_{f1} > T_{f2}$ la dynamique lente du système implique des ré-arrangements sur l'échelle de longueur $l_1(t_{age})$. Notons que celle-ci augmente avec l'âge du système. Puis, lorsque le système est refroidi de T_{f1} à T_{f2} , les ré-arrangements se déroulent sur l'échelle de longueur $l_2(t_{age}) < l_1(t_{age} = 400min)$ [51]. $l_2(t_{age})$ augmente au cours de l'expérience mais comme à la température T_{f2} la dynamique est plus lente qu'à T_{f1} , $l_2(t_{age} = 400min) < l_1(t_{age} = 400min)$. Cela permet au système de garder en mémoire les ré-arrangements effectués sur l'échelle $l_1(t_{age} = 400min)$. C'est pourquoi, lorsque le système est réchauffé de T_{f2} à T_{f1} , la valeur de χ'' augmente et sa relaxation reprend à la valeur où elle s'était arrêtée avant la diminution de température. Notons que cette interprétation, qui, à l'origine, a été développée pour expliquer l'effet mémoire dans les verres de spins, semble être applicable aux verres structuraux.

1.3.6.4 Verres de spins et verres structuraux

Les phénomènes de vieillissement dans des expériences sur les verres de spin montrent un caractère très proche de celui des verres structuraux. Il est donc tentant de faire une analogie entre ces deux types de verres. Pourtant, il existe bien des différences entre ces systèmes. L'une d'entre elles, est la définition de la température de transition vitreuse. Dans un verre structural, celle-ci est définie arbitrairement et dépend de la vitesse de refroidissement. Ainsi, il est plus correct de parler de région de transition vitreuse. Dans un verre de spin, au contraire, la température de transition vitreuse est très bien définie (pic sur la susceptibilité alternative) et est associée à une transition de phase thermodynamique. C'est pourquoi nous avons noté T_c la température de transition vitreuse des verres de spin. De plus, il existe dans les verres de spin un désordre gelé (les interactions aléatoires entre moments magnétiques sont gelés du fait de leurs positions fixes), qui n'a pas d'équivalent dans les verres structuraux. En effet, dans ces derniers, les interactions entre atomes évoluent au cours du temps pendant le vieillissement du fait des réorientations moléculaires. D'autre part, dans les verres de spin la frustration est due à l'impossibilité de satisfaire simultanément toutes les interactions. Tandis que dans les verres structuraux, elle est induite par l'existence de conditions initiales désordonnées, auxquelles le système reste corrélé durant un très grand temps. Enfin, alors que les verres de spin restent perpétuellement hors équilibre, l'étude des verres structuraux à des températures de l'ordre de $T_g - 10K$ montrent qu'ils atteignent un état d'équilibre en quelques jours.

Depuis une dizaine d'années, des preuves tendent à montrer qu'il existe une analogie remarquable entre la phénoménologie des verres structuraux et une famille de modèle nommée $p - spin$ (confère section 1.4.3.3) qui permet de décrire, en champ moyen, les verres de spin [92]. En effet, Kirkpatrick et al [93–95] ont montré que les équations dynamiques issues de la théorie de couplage de modes (schématique), généralement utilisée pour décrire les verres structuraux au-dessus de T_g (voir section 1.4.3.2), sont formellement identiques à celles dérivant du modèle à $p - spin$ (sphérique). Les résultats

théoriques obtenus dans les modèles champ moyen des verres de spin pourraient ainsi s'étendre aux verres structuraux. Dans la section 1.3.4, nous avons développé un de ces résultats : la notion de température effective.

1.4 Quelques repères théoriques

Contrairement aux phénomènes critiques usuels, la température de transition vitreuse T_g n'est qu'une convention expérimentale qui dépend finement du protocole suivi. De plus, aucune singularité ou divergence n'est observée dans les grandeurs statiques ou dynamiques mesurées. C'est pourquoi il est difficile de construire un modèle théorique permettant de comprendre entièrement les observations expérimentales. De ce fait, un grand nombre d'approches théoriques différentes existent. Certaines supposent l'existence d'une « transition vitreuse idéale » à une température inférieure à T_g où le temps de relaxation τ_α divergerait (typiquement T_0 ou T_K respectivement définies dans les sections 1.1.2 et 1.1.4). D'autres se basent sur l'existence d'une température de *crossover* supérieure à T_g où le liquide changerait de comportement (T^* de la figure 1.3 ou T_{MCT} de la théorie de couplage de modes décrite par la suite). Tandis qu'une autre catégorie suppose qu'il n'existe aucune température caractéristique différente de zéro. De manière générale, les différentes approches théoriques peuvent se diviser en deux classes se distinguant par leur vision de la nature de la transition vitreuse [96] :

- La première classe de théories postule l'existence d'une transition thermodynamique à l'origine du ralentissement visqueux. Citons, par exemple, les théories basées sur les concepts de frustration [97], de transition aléatoire de premier ordre (RFOT) [12], de paysage d'énergie libre [98] ou de « volume libre » [99].
- La seconde classe de théories envisage la transition vitreuse comme un phénomène purement dynamique sans aucun lien avec un changement thermodynamique du système. C'est, par exemple, le cas de la théorie de couplages de modes [25] et des modèles à contraintes cinétiques [25] .

Si aucune de ces théories ne fait l'unanimité, c'est qu'il est très difficile de les départager et ce pour une principale raison : à l'approche de T_g les temps de relaxation des liquides surfondus deviennent très grands de sorte qu'il est très difficile de réaliser des expériences ou des simulations numériques près des éventuelles températures caractéristiques lorsque ces dernières sont inférieures à T_g . La transition vitreuse est donc un problème de longueurs intermédiaires. En effet, si le temps de relaxation augmente de quatorze ordres de grandeur, son logarithme qui est la valeur pertinente n'augmente que d'un peu plus d'une décade. De plus, la longueur de corrélation dynamique est faible (de l'ordre de quelques nanomètres). Pour tester les différentes théories, il faut donc pouvoir calculer, en plus des prédictions asymptotiques, les effets préasymptotiques.

Dans cette section, nous n'allons pas détailler les différents modèles qui tentent de décrire la transition vitreuse. Nous allons seulement présenter succinctement les grandes idées physiques présidant aux trois principaux courants de pensée concurrents : les modèles à contraintes cinétiques, la théorie des domaines limités par la frustration et la théorie RFOT née de la rencontre de l'argument d'Adam-Gibbs [100], de la théorie de couplage de modes [25] et de la théorie des verres de spins.

1.4.1 Les modèles à contraintes cinétiques

Les modèles à contraintes cinétiques (KCM) constituent une famille de modèles partageant un ingrédient de base commun : la facilitation dynamique [101].

Facilitation dynamique Selon ce concept, quand une région de l'espace est mobile, elle influence la mobilité des régions voisines permettant à celles-ci de devenir mobiles et propageant ainsi la mobilité dans le système (voir figure 1.27). Dans ces modèles, on suppose que la dynamique d'une particule ne dépend que de la dynamique de son entourage et que la thermodynamique du système ne joue aucun rôle sur la dynamique.

Ils existent différents types de modèles à contraintes cinétiques. Citons par exemple les modèles à spins facilités comme le modèle de Fredrickson-Andersen ou le modèle d'East ainsi que les modèles de gaz sur réseau tel que le modèle de Kob et Andersen. Ces modèles utilisent un réseau sur lequel sont placés soit des spins, soit des particules et des lacunes dont l'état change en fonction des règles gouvernant la dynamique locale. Ces règles appelées contraintes cinétiques traduisent la complexité des liquides surfondus. Le principal inconvénient de ces modèles est que le lien entre ces modèles sur réseau et les systèmes réels s'effectue via une procédure de « coarse-graining », difficile à définir, qui permet d'assimiler les quelques régions mobiles du liquide surfondu près de T_g à des « défauts » mobiles dont la dynamique est fixée par les contraintes cinétiques du modèle.

Modèle de Kob et Andersen Explicitons rapidement le modèle de gaz sur réseau de Kob et Andersen [102]. A chaque noeud d'un réseau cubique est associé une variable d'occupation n_i valant 0 ou 1. Ces variables ne sont pas couplées entre elles mais les particules suivent une règle dynamique : une particule ne peut sauter sur un site proche-voisin que si ce site est vide, mais l'on exige de plus que les sites qu'elle occupe avant et après le saut soient entourés de moins de m voisins (m étant un paramètre ajustable du modèle). De ce fait, plus la densité augmente (à m fixé), plus les mouvements des particules deviennent difficiles. Cela correspond à l'*effet de cage*. Dans les modèles à contraintes cinétiques, même si la règle cinétique est purement locale, elle induit des réarrangements collectifs. Cela conduit à l'émergence d'hétérogénéités dynamiques et d'échelles de longueurs dynamiques croissantes.

Bilan Les modèles à contraintes cinétiques montrent une dynamique semblable à celle des liquides surfondus : relaxation non-exponentielle, violation de la relation de Stokes-Einstein, présence d'hétérogénéités dynamiques, ... Par contre, ces modèles ne permettent pas d'expliquer le comportement des observables thermodynamiques au voisinage de la transition vitreuse telles que la chaleur spécifique ou l'entropie. Notons enfin, que pour expliquer le ralentissement de la dynamique, ces modèles se basent sur la raréfaction des défauts de mobilité (i.e. des régions mobiles). Comme ces derniers ne disparaissent complètement qu'à température nulle, les modèles à contraintes cinétiques ne prédisent pas, en général, de divergence des échelles de temps à $T \neq 0$.



FIGURE 1.27 – **Concept de facilitation dynamique dans un liquide surfondu.** Les particules en gras correspondent à l'état final après un processus élémentaire de relaxation. La facilitation consiste à considérer que ce processus de relaxation favorise l'apparition d'un autre processus de relaxation dans les régions voisines (ici, celles dans le cône) aux temps ultérieurs. D'après [4].

1.4.2 La théorie des domaines limités par la frustration

La théorie des domaines limités par la frustration repose sur le concept de frustration géométrique [103].

Frustration géométrique Un système est dit frustré lorsqu'il ne peut minimiser son énergie en satisfaisant les différentes contraintes locales. La frustration peut provenir d'un désordre gelé comme dans les verres de spin ou des propriétés de l'espace lui-même. On parle alors de frustration topologique ou géométrique. Dans le cas où le système est sur un réseau, c'est la topologie de ce réseau plutôt que celle de l'espace qui peut être à l'origine de la frustration. L'exemple le plus célèbre est un système de spins d'Ising sur un réseau triangulaire (à deux dimensions) avec des interactions antiferromagnétiques entre proches voisins, voir figure 1.28a. Dans le cas des liquides surfondus, la frustration géométrique est attribuée à la compétition entre un ordre localement favorable et une contrainte globale liée aux symétries empêchant cet ordre local de se propager à l'infini. En d'autres termes, l'ordre localement préféré est différent de l'ordre cristallin.

Considérons un liquide composé de particules monodisperses et interagissant via un potentiel de paire symétrique et isotrope. La structure localement préférée est un icosaèdre : la particule centrale est entourée de douze particules réparties aux sommets d'un icosaèdre (voir figure 1.28b). Dans cet ensemble, l'organisation locale est tétraédrique : les tétraèdres partageant une arête commune sont irréguliers et toujours au nombre de cinq. De plus, les sphères de la surface ne sont pas jointives. Si l'on calcule l'énergie d'un tel agrégat à partir du potentiel d'interaction de type Van der Waals, on trouve qu'elle est plus faible que pour les structures cristallines compactes de type cubique à faces centrées ou hexagonale compacte. Cependant, le fait de ne pouvoir paver l'espace par des tétraèdres quelconques partageant tous cinq arêtes empêche cet ordre local de se propager à l'infini dans l'espace Euclidien à trois dimensions (confère figure 1.28c).

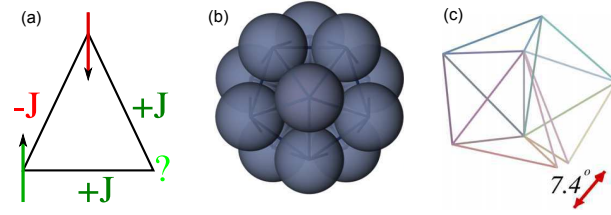


FIGURE 1.28 – **Concept de frustration géométrique.** La figure a présente un système de spins d'Ising sur un réseau triangulaire à deux dimensions avec des interactions antiferromagnétique ($\pm J$) entre proches voisins. L'étude d'un seul triangle permet de comprendre que les trois spins ne peuvent satisfaire les différentes contraintes énergétiques simultanément, d'où l'apparition de frustration. La figure b représente un icosaèdre, formé de tétraèdres irréguliers. L'icosaèdre est la structure locale énergétiquement favorable dans le liquide surfondu. La symétrie d'ordre 5 de l'icosaèdre est incompatible avec la possibilité de paver l'espace Euclidien. En effet, comme l'illustre la figure c, lorsque cinq tétraèdres réguliers sont placés autour d'une arête commune, un interstice apparaît entre deux faces. D'après [97].

Espace courbe et espace Euclidien Dans le cas de l'ordre icosaédrique, un moyen de supprimer la frustration consiste à se placer dans un espace courbé positivement [97]. L'icosaèdre est alors formé de tétraèdres réguliers et peut paver complètement l'espace courbe afin de former un cristal. La frustration devient alors un paramètre ajustable avec la courbure de l'espace. De plus, en faisant varier cette courbure, il est possible de simuler des verres de fragilités différentes.

La structure ordonnée idéale non frustrée sert d'état de référence. L'idée de base est que le retour à l'espace Euclidien s'accompagne de l'apparition de défauts topologiques dans cette structure idéale puisqu'il est topologiquement impossible que toutes les particules aient un environnement icosaédrique. Ces défauts sont des disinclinaisons qui brisent l'ordre rotationnel. Elles forment un réseau désordonné de lignes séparées par des régions où l'ordre est identique à celui de l'état de référence. Ces régions relaxeront de manière coopérative pour préserver l'ordre local. La taille de ces régions croît lorsque la température diminue puisque le nombre de défauts décroît. Ces régions peuvent être qualifiées d'hétérogénéités dynamiques.

Transition thermodynamique évitée La théorie des domaines limités par la frustration postule que le liquide possède un ordre localement préféré différent de l'ordre cristallin. Cet ordre local minimise l'énergie libre locale à la manière de l'ordre icosaédrique. Il devrait s'étendre lorsque la température diminue mais n'y arrive pas car le système est frustré. La cristallisation du liquide a lieu via une transition fortement du premier ordre car il est nécessaire de réorganiser les structures locales. Si la cristallisation est évitée, le liquide surfondu est frustré mais il est possible de construire un état de référence non frustré dans un espace courbe. Dans cet espace, l'ordre local peut paver tout l'espace et une transition thermodynamique vers un état cristallin a lieu à une température $T^* > T_g$. Dans l'espace Euclidien, i.e. en présence de frustration, cette transition thermodynamique est évitée. Cependant, la proximité du point critique évité induit un comportement collectif à $T < T^*$ qui reste limité à des échelles mésoscopiques

car la frustration empêche la structure ordonnée idéale de s'étendre au-delà d'une certaine distance. C'est pourquoi la température T^* à laquelle aurait eu lieu la transition évitée correspond à la fin du régime Arrhénien (confère figure 1.3).

Bilan La théorie des domaines limités par la frustration est dans l'esprit très différente des autres. Elle suppose que le mécanisme responsable du ralentissement visqueux est la frustration géométrique. Moins un liquide est frustré, plus il est fragile et plus la taille des hétérogénéités dynamiques est grande. Cette approche décrit bien les données expérimentales du temps de relaxation ainsi que d'autres grandeurs dynamiques [104]. Cependant, l'identification de l'ordre local préféré par des liquides ayant des molécules non sphériques est expérimentalement difficile.

1.4.3 Vers la théorie de transition aléatoire de premier ordre

La théorie de transition aléatoire de premier ordre (The random first order theory (RFOT) en anglais) décrit le comportement des verres moléculaires fragiles. Elle a permis de rassembler l'argument d'Adam-Gibbs et la théorie de couplage de modes. Elle repose sur le fait que les équations dynamiques issues de la théorie de couplage de modes (dans sa version schématisée) sont formellement identiques à celles dérivant du modèle à $p - spin$. Après avoir présenté l'argument d'Adam-Gibbs et la théorie de couplage de modes, nous expliciterons succinctement le modèle à $p - spin$ sphérique et la théorie RFOT.

1.4.3.1 L'argument d'Adam-Gibbs

L'argument d'Adam-Gibbs repose sur les notions de paysage d'énergie et de coopérativité. Il s'inspire des travaux de Kauzmann [16] (confère section 1.1.4) et relie l'augmentation du temps de relaxation (phénomène cinétique) à la diminution de l'entropie de configuration ΔS (phénomène thermodynamique).

Paysage d'énergie Le ralentissement visqueux peut être expliqué à partir de la notion de paysage d'énergie [98, 105]. L'idée est de se représenter de manière imagée l'hyper-surface d'énergie potentielle d'un liquide surfondu dans l'espace des coordonnées configurationnelles : voir figure 1.29. A volume et nombre de particules constants, ce paysage est indépendant de la température. Cependant, la fraction de cet espace qui est statistiquement accessible par le système diminue lorsque la température baisse. Ainsi, pour $T \in [T_g; T_f]$, le minimum absolu correspondant au cristal est cinétiquement inaccessible : le système est piégé dans des vallées de plus en plus profondes (relativement à l'énergie thermique disponible) et l'exploration du paysage énergétique implique le passage activé de barrières d'énergie.

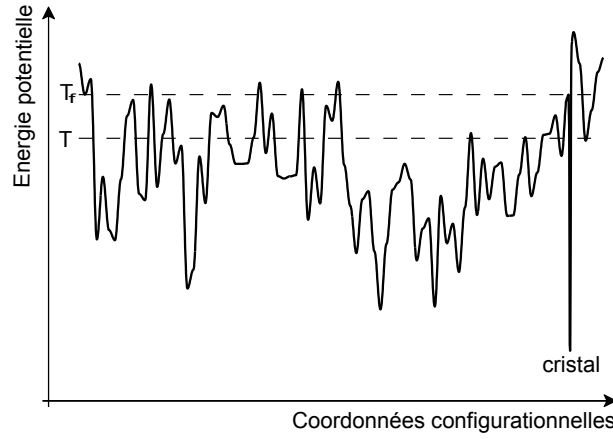


FIGURE 1.29 – *Image à une dimension du paysage d'énergie d'un liquide surfondu.* Dans cette représentation schématique, l'énergie potentielle d'un système de N particules est tracée dans l'espace des coordonnées configurationnelles. Le minimum absolu correspond au cristal, les autres minima correspondent aux différents états métastables du liquide surfondu.

Entropie de configuration L'augmentation du temps de relaxation τ_α est une conséquence de la diminution de nombre de minima potentiellement accessibles. Pour les quantifier, on définit l'entropie configurationnelle ΔS comme le logarithme du nombre de ces minima accessibles à une température donnée. Cela permet de relier l'augmentation de τ_α à la décroissance de ΔS .

Coopérativité La diminution de l'entropie de configuration est liée à l'augmentation de la hauteur des barrières d'énergie. Adam et Gibbs [100] ont proposé de relier la hauteur des barrières à franchir au nombre moyen de molécules qui devraient relaxer collectivement pour les franchir. Ainsi, l'augmentation de τ_α serait induite par l'existence d'une longueur de coopérativité croissante.

Selon cet argument, la hauteur de la barrière à franchir pour relaxer est proportionnelle au volume moyen des régions se réarrangeant coopérativement (nommées Cooperatively Rearranging Regions ou CRR). De ce fait, le temps de relaxation τ_α est donné par :

$$\tau_\alpha(T) = \tau_0 \exp \left(N_{coop} \frac{\Delta\mu}{k_B T} \right) \quad (1.16)$$

avec $\Delta\mu$ la barrière élémentaire à franchir et $N_{coop} \propto \frac{k_B}{\Delta S(T)}$ le nombre de molécules qui bougent de manière coopérative.

Bilan L'idée de relier le ralentissement de la dynamique à la notion de coopérativité a été proposée pour la première fois par Adam et Gibbs dans les années soixante [100]. Cela permet de justifier la diminution de l'entropie configurationnelle par l'augmentation du nombre de molécules bougeant de manière coopérative. De plus, cet argument permet de dériver la loi de Vogel-Fulcher-Tamman et de relier la divergence du temps de relaxation au paradoxe de Kauzmann, la divergence ayant lieu à la température T_K où ΔS s'annule.

Néanmoins, cette image de régions coopérativement corrélées ne repose pas sur un modèle microscopique, ce qui rend son interprétation difficile.

1.4.3.2 La théorie de couplage de modes

La théorie de couplage de modes (Mode-Coupling Theory (MCT) en anglais) prédit une transition purement dynamique vers une phase gelée à basse température [25]. Cette théorie s'appuie sur les deux observations suivantes :

- les propriétés structurales des liquides surfondus dépendent faiblement de la température tandis que le temps de relaxation τ_α augmentent de plus de dix décades ;
- pour des températures suffisamment basses, l'échelle de temps correspondant à la relaxation α est significativement plus grande que celle correspondant à la relaxation microscopique (confère figure 1.7).

Dans la théorie de couplages de modes l'étude de la dynamique du système est donc basée sur le découplage de deux échelles de temps afin de se concentrer sur l'étude des variables évoluant le plus lentement : les fluctuations de densité dues à la relaxation structurale du système.

Fonction mémoire Les équations de la théorie de couplage de modes ont été initialement dérivées à partir du formalisme de l'opérateur de projection développé par Mori et Zwanzig (voir [25] pour des calculs détaillés). Les fluctuations de densité peuvent être, par exemple, étudiées à travers la fonction intermédiaire de diffusion (incohérente) $F_s(q, t)$. Dans ce cas, l'équation de Langevin décrivant de manière formelle l'évolution temporelle de $F_s(q, t)$ s'écrit :

$$\frac{d^2 F_s(q, t)}{dt^2} + \Omega^2 F_s(q, t) + \int_0^t M_q(t - t') \frac{dF_s(q, t')}{dt'} dt' = 0 \quad (1.17)$$

où Ω^2 est une fréquence microscopique et $M_q(t)$ une fonction mémoire contenant deux termes. Le premier vient des variables rapides, le second des variables lentes et couple l'évolution antérieure de la fluctuation de densité à son évolution à l'instant t . Toute la difficulté du problème réside dans le calcul de la fonction mémoire. La théorie de couplage de modes propose des approximations qui permettent de la déterminer plus facilement. Ainsi, $M_q(t)$ ne dépend plus que de quantités statiques, mesurables et la théorie de couplage de modes constitue une véritable théorie *ab initio* de la transition vitreuse.

L'équation 1.17 est similaire à celle de l'équation du mouvement d'un oscillateur harmonique amorti. Le terme d'amortissement induit par $M_q(t)$ dépend de la température. Il décrit l'existence d'un mécanisme de rétroaction non linéaire sur les fluctuations de densité du système responsable du fait qu'une petite modification de la structure du liquide induit un fort changement dans la relaxation de la dynamique.

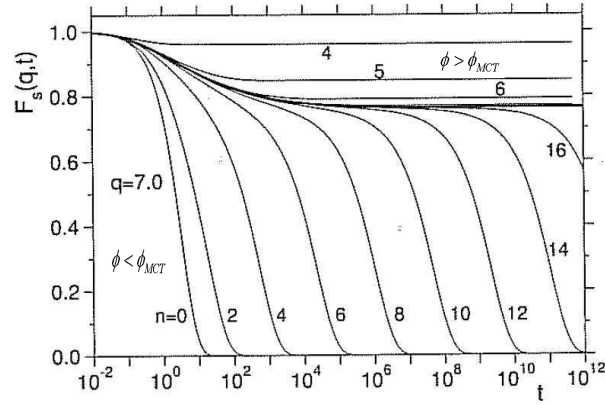


FIGURE 1.30 – **Ralentiement et blocage de la dynamique.** La dépendance temporelle de la fonction intermédiaire de diffusion (incohérente) $F_s(q, t)$ a été calculée dans le cadre de la théorie de couplage de modes pour un système de sphères dures. La fraction volumique critique ϕ_{MCT} vaut 0.5159. Les différentes courbes correspondent à différentes valeurs de fraction volumique ϕ avec $\phi = \phi_{MCT} \pm 10^{-n/3}$. Les régimes de relaxation α et β ainsi que l'effet de cage sont bien décrits par les équations de la théorie de couplage de modes. D'après Fuchs et al [106].

Principales prédictions La forme exacte des solutions de l'équation 1.17 n'est connue que numériquement. La figure 1.30 présente les solutions obtenues lors de simulations numériques sur un système de sphères dures. Nous observons que lorsque la fraction volumique ϕ augmente la relaxation ralentit. Pour des petites valeurs de ϕ , $F_s(q, t)$ présente une première relaxation rapide, suivie d'une deuxième relaxation significativement plus lente qui décroît à zéro dans la limite des temps longs. Entre ces deux régimes, $F_s(q, t)$ développe un plateau dont la durée augmente avec ϕ . Ces caractéristiques sont analogues à celles observées lors de l'étude de la relaxation des liquides surfondus à la section 1.2.1.1 (se reporter à la figure 1.5). Cela signifie que les régimes de relaxation α et β ainsi que l'effet de cage sont bien décrits par les équations de la théorie de couplage de modes. A partir d'une certaine valeur de ϕ dite critique et notée ϕ_{MCT} , nous observons que $F_s(q, t)$ exhibe un plateau qui persiste aux temps longs et dont la hauteur augmente avec ϕ . La relaxation α n'a donc pas lieu. Cela provient du fait que les fluctuations de densité se bloquent et que par conséquent le système ne peut plus relaxer vers son état d'équilibre. Notons que ce régime n'a jamais été observé dans les liquides surfondus pour lesquels la théorie de couplage de modes prédit un gel de la dynamique à la température $T_{MCT} > T_g$.

Les prédictions de la théorie de couplage de modes concernant la forme des fonctions de corrélation à deux points $C(t)$ sont très précises [25, 106]. A $T > T_{MCT}$, dans le domaine temporel, la première décroissance de $C(t)$ (qui correspond à l'approche du plateau de la figure 1.30) suit une loi de puissance caractérisée par l'exposant a tandis que la seconde décroissance de $C(t)$ (i.e. la sortie du plateau) suit une loi de puissance caractérisée par l'exposant b . Les exposants a et b ne sont pas universels : ils dépendent du liquide et de la forme exacte des équations de couplage de modes. Par contre, ils sont

indépendants de la température et satisfont la relation suivante :

$$\frac{\Gamma((1-a)^2)}{\Gamma(1-2a)} = \frac{\Gamma((1+b)^2)}{\Gamma(1+2b)} = \lambda \quad (1.18)$$

où Γ est la fonction Gamma d'Euler, λ un paramètre indépendant de la température, $0 < a < 0.5$ et $0 < b \leq 1$ [25]. Dans le domaine fréquentiel, la théorie de couplages de modes prédit que la partie imaginaire de la susceptibilité diélectrique linéaire $\chi_1''(\omega)$ présente à $T < T_f$ deux pics séparés par un minimum d'amplitude $\chi_1''(min)$. Le pic situé à basses fréquences est lié à la relaxation α . Sa position dépend de la température : il se décale vers les basses fréquences lorsque la température diminue. Le pic situé à hautes fréquences est le pic de Bose. Sa position ne dépend pas de la température. Autour du minimum, $\chi_1''(\omega)$ est décrit par la relation [107] :

$$\chi_1''(\omega) = \frac{\chi_1''(min)}{a+b} \left[b \left(\frac{\omega}{\omega_{min}} \right)^a + a \left(\frac{\omega}{\omega_{min}} \right)^{-b} \right] \quad (1.19)$$

avec ω_{min} la position du minimum : $\omega_{min} \sim (T - T_{MCT})^{1/(2a)}$ et a et b les exposants décrivant la décroissance en deux temps de la fonction de corrélation $C(t)$. Lunkenheimer *et al* [23] ont montré que pour le glycérol, $a = 0.325$, $b = 0.63$ et $T_{MCT} = 262K$. Remarquons que si dans la gamme de température $T > T_{MCT}$ la décroissance de $\chi_1''(\omega)$ entre f_α et f_β est bien décrite par une seule loi de puissance caractérisée par l'exposant b , en-dessous de T_{MCT} , la situation est plus confuse en raison de l'émergence de processus de relaxation lents et de faibles amplitudes (aile ou pic β) non décrits par la théorie de couplage de modes. Notons enfin que, dans le régime α , la théorie de couplage de modes prédit que $C(t)$ et $\chi_1''(\omega)$ doivent vérifier le principe de superposition temps-température.

La théorie de couplage de modes prédit un blocage de la dynamique à la température T_{MCT} i.e. une divergence du temps de relaxation structural τ_α à T_{MCT} [25] :

$$\tau_\alpha(T) = c(T - T_{MCT})^{-\gamma} \quad (1.20)$$

où c est un préfacteur indépendant de T près de T_{MCT} et $\gamma > 1.0$ un exposant qui ne dépend pas du choix de la fonction de corrélation donnant accès à τ_α . Notons que $\gamma = 1/(2a) + 1/(2b)$. A la température T_{MCT} , le liquide surfondu devrait présenter une transition de phase (dynamique) entre un état ergodique et un état non-ergodique, sans aucune singularité dans la structure ou la thermodynamique du liquide. C'est la transition vitreuse idéale. Expérimentalement, cette divergence de τ_α à $T_{MCT} > T_g$ n'est pas observée. La figure 1.31 représente la dépendance en température de f_α pour du glycérol surfondu. Si à haute température, f_α suit la loi de puissance prédite par la théorie de couplage de modes, près de T_g f_α quitte cette loi : sa décroissance semble être mieux décrite par une loi de type Vogel-Fulcher-Tamman indiquant une divergence de τ_α à $T_0 < T_g$.

Bilan En raison de ses nombreuses prédictions détaillées, la théorie de couplage de modes a fait l'objet d'un grand nombre de tests expérimentaux et numériques. Ainsi, il a été montré qu'elle permet une description relativement satisfaisante de la mise en place

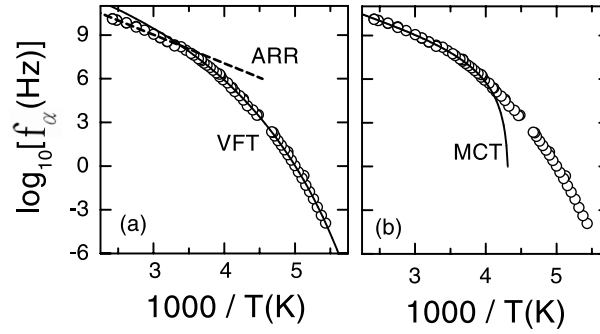


FIGURE 1.31 – **Etude de la décroissance de la fréquence de relaxation f_α du glycérol.** Ces figures présentent la dépendance en température de f_α tirée des mesures de la partie imaginaire de la susceptibilité diélectrique linéaire $\chi''_1(\omega)$ (ronds creux). Sur la figure a, nous pouvons observer que pour $T > T^*$, la décroissance de f_α est bien décrite par une loi d'Arrhénius (droite en pointillée notée ARR) tandis que pour $T < T^*$ un ajustement des données par une loi de type Vogel-Fulcher-Tamman semble préférable (ligne continue notée VFT). La figure b montre qu'à haute température f_α suit la loi de puissance prédite par la théorie de couplage de modes (ligne continue notée MCT). D'après Lunkenheimer et al [7].

du ralentissement visqueux dans la zone où la température $T > 1.3T_g$. La théorie de couplages de modes prédit l'existence d'une divergence du temps de relaxation structural τ_α des liquides surfondus à une température critique T_{MCT} située au-dessus de la température de transition vitreuse. Expérimentalement, cette divergence n'est pas observée : la singularité est « évitée ». T_{MCT} serait donc une température de *crossover* supérieure à T_g [96], correspondant à un temps de relaxation de l'ordre de $10^{-9}s$, séparant un régime décrit par la théorie de couplage de modes ($T > T_{MCT}$) et un régime dominé par des mécanismes de relaxation supplémentaires ($T < T_{MCT}$) tels que les processus activés qui ne peuvent être décrits par cette théorie. Retenons donc que la théorie de couplages de modes permet de donner une description quantitative de la dynamique des liquides surfondus modérément visqueux.

1.4.3.3 Le modèle à p – spin sphérique

Certaines théories essayant de décrire la phénoménologie des verres structuraux reposent sur l'idée d'une transition vitreuse idéale. De possibles analogies avec les transitions de phase dans les verres de spin méritent donc d'être étudiées. Cependant, les processus de relaxation activés ne sont en général pas présents dans les modèles les plus courants de verres de spin. Kirkpatrick *et al* [93–95] ont montré que certains modèles généralisés de verres de spin comme le modèle à p – spin sphérique sont de bons systèmes modèles pour la compréhension de la transition vitreuse des verres structuraux.

Hamiltonien Le modèle avec interaction aléatoires à p spins avec $p \geq 3$ (où modèle à p – spin) est défini par l'Hamiltonien :

$$H = \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_p} J_{i_1 i_2 \dots i_p} S_{i_1} S_{i_2} \dots S_{i_p} \quad (1.21)$$

où les $S_i \in \{-1, 1\}$ et les couplages $J_{i_1 i_2 \dots i_p}$ sont des variables aléatoires gaussiennes indépendantes de moyenne nulle qui peuvent prendre des valeurs positives et négatives. Chaque spin interagit avec tous les autres spins du système. Du fait de l'approximation de champ moyen, toute information spatiale est perdue. La version sphérique (telle que $\sum_i S_i^2 = N$ avec N le nombre de spins du système) est entièrement soluble. A ce modèle, on doit associer une dynamique et on choisit le plus souvent d'étudier une dynamique de Langevin.

Deux températures caractéristiques Ce modèle possède deux températures caractéristiques notées T_D et T_S telles que $T_D > T_S$. A haute température i.e. pour $T > T_D$, le système se trouve dans un état désordonné thermodynamiquement stable : l'état paramagnétique. A la température T_D dite température de transition dynamique, un nombre exponentiellement grand (avec la taille du système) de minima d'énergie libre apparaît. Ils sont séparés par des barrières d'énergie d'ordre N qui deviennent infinies dans la limite thermodynamique. A $T \leq T_D$, le système reste piégé dans un de ces minima. Ceci correspond à une brisure d'ergodicité et le système est dynamiquement bloqué. Ensuite, lorsque la température diminue, le nombre de minima diminue ce qui se traduit par la décroissance de la complexité \sum qui dénombre les minima d'énergie libre, appelés dans le contexte des verres de spins « états TAP » (pour Thouless-Anderson-Palmer). A la température T_S dite température de transition statique, \sum s'annule : le système présente une transition de phase thermodynamique d'un état paramagnétique à un état verre de spins stable. Cette transition correspond à la brisure spontanée d'une symétrie statique : le paramètre d'ordre statique q sautant de zéro à une valeur non nulle.

La transition qui a lieu à T_S est nommée « aléatoire de premier ordre » car elle est du second ordre i.e. sans chaleur latente mais présente une discontinuité de son paramètre d'ordre. En dessous de T_S , le système est gelé.

Lien avec les liquides surfondus fragiles La complexité \sum joue pour le modèle à p – spin un rôle analogue à celui de l'entropie configurationnelle ΔS pour un liquide surfondu. La température T_S correspond donc à la température de Kauzmann où l'entropie configurationnelle s'annule. C'est pourquoi la transition thermodynamique à T_S est appelée « transition vitreuse structurelle ».

Vieillessement A $T < T_D$, les fonctions de corrélation s'écrivent comme la somme de deux contributions (confère équation 1.13) : une stationnaire et une vieillissante de la forme $C_{ag}(t, t_w) = C_{ag}\left(\frac{h(t)}{h(t_w)}\right)$ avec $h(t)$ une fonction qui ne peut pas toujours être calculée explicitement. Notons que dans les cas où $h(t)$ est de la forme t^c avec $c \geq 1$, cette approche permet de reproduire le vieillissement observé numériquement dans des simulations de mélange binaire de particules de type Lennard-Jones par dynamique moléculaire [108].

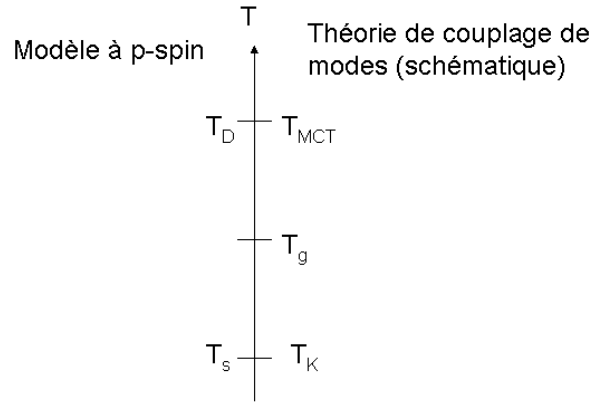


FIGURE 1.32 – **Scénario de champ moyen de la transition vitreuse : Analogie entre le modèle à p – spin et la théorie de couplage de modes.** Les deux modèles présentent une transition purement dynamique à la température $T_D \sim T_{MCT}$. Une transition de phase thermodynamique appelée « transition vitreuse structurale » a lieu à $T_K \sim T_S$ où l'entropie configurationnelle des liquides surfondus et la complexité du modèle à p – spin s'annulent.

Analogie avec la théorie de couplage de modes Les équations les plus simples, dites schématiques, de la théorie de couplage de modes coïncident avec les équations de la dynamique exactes des modèles à p – spin à l'équilibre à $T > T_D$ [93,94]. La température de transition dynamique T_D joue donc un rôle similaire à la température de couplage de modes T_{MCT} et la théorie de couplage de modes s'apparente à une approche de type champ moyen de la transition vitreuse. De ce fait, dans une analogie entre le modèle à p – spin et la théorie de couplage de modes, la température de transition vitreuse T_g des verres structuraux serait située entre T_D et T_S (confère figure 1.32).

Notons que l'étude des équations de la dynamique du modèle à p – spin dans le régime basse température ($T < T_{MCT}$) peut être vue comme une extension hors équilibre de la théorie de couplage de modes. On trouve alors un comportement analogue au vieillissement simple observé expérimentalement dans les verres structuraux.

Bilan Le modèle à p – spin établit un lien entre la notion de paysage d'énergie heurté et la transition purement dynamique prévue par la théorie de couplage de modes. Il permet de réconcilier une approche thermodynamique de la transition vitreuse et la théorie de couplage de modes. Il donne et complète une théorie de champ moyen de la transition vitreuse. Il permet de comprendre pourquoi en dimension finie la brisure d'ergodicité est évitée : dans les verres structuraux, à trois dimensions, les barrières d'énergie séparant les différents états métastables sont finies, le système peut donc relaxer vers l'équilibre pour $T \in [T_S, T_D]$ en sautant d'un état à l'autre. Cette suite de sauts activés induit une croissance super-arrhénienne du temps de relaxation.

1.4.3.4 The Random First Order Theory

Globalement, la théorie de transition aléatoire de premier ordre (RFOT) comprend deux volets inégaux : une théorie de champ moyen bien établie au moins dans sa partie

haute température et une théorie de dimension finie encore largement heuristique [96].

La théorie de couplage de modes revisitée La théorie de champ moyen repose sur une version revisitée de la théorie de couplage de modes. La brisure d'ergodicité prédite par la théorie de couplage de modes peut être reformulée en terme de paysage d'énergie heurté. Ces considérations peuvent être reliées (par le biais de théorèmes de fluctuation-dissipation) à l'espace réel. On peut alors montrer [109] que la divergence du temps de relaxation à l'approche de T_{MCT} peut être reliée à la divergence d'une longueur de corrélation dynamique ξ .

Etats mosaïques : le scénario RFOT En dimension finie, la brisure d'ergodicité à T_D est évitée. Pour $T < T_D$, Kirkpatrick, Thirumalai et Wolynes [95] ont proposé une approche phénoménologique en introduisant, entre autre, la notion d'états mosaïques. Dans cette description, le liquide surfondu est vu comme une juxtaposition de petites zones de taille ξ_{RFOT} dans lesquelles le système est localement dans un état de champ moyen, dans un minimum local de l'énergie libre. Les durées de vie des différents états métastables sont finies et la hauteur des barrières d'énergie les séparant est reliée à la longueur de corrélation statique ξ_{RFOT} . Le liquide surfondu est donc une mosaïque d'états amorphes se réorganisant sans cesse.

La longueur de corrélation statique ξ_{RFOT} est reliée à l'entropie configurationnelle ΔS : ξ_{RFOT} augmente lorsque ΔS diminue ce qui instaure un ordre amorphe à longue distance. Notons que ξ_{RFOT} doit diverger à $T_S \sim T_K$. Le temps de relaxation τ_α associé s'écrit [12] :

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp \left\{ c \frac{\gamma_0}{k_B T} \left(\frac{\gamma_0}{k_B T \Delta S(T)} \right)^{\frac{\psi}{3-\theta}} \right\} \quad (1.22)$$

où c est une constante, γ_0 l'énergie de surface due à la frontière entre deux états, ψ l'exposant caractérisant l'augmentation de la hauteur des barrières $\sim \xi^\psi$ et θ l'exposant caractérisant la croissance de ξ_{RFOT} . Kirkpatrick *et al* ont montré que $\psi = \theta = 3/2$ [95]. En prenant $\gamma_0 \propto T$, on retrouve essentiellement la formule d'Adam-Gibbs (voir équation 1.16) ce qui montre que dans le scénario RFOT la croissance des barrières d'énergie est liée à la diminution de l'entropie configurationnelle. Au voisinage de T_K , en supposant $\Delta S \sim T - T_K$, on retrouve une loi de type Vogel-Fulcher-Tamman, ce qui permet d'identifier T_0 à T_K .

Bilan La théorie de transition aléatoire de premier ordre (RFOT) doit beaucoup aux idées d'Adam et Gibbs. En s'appuyant sur une analogie entre le modèle à p - *spin* et la théorie de couplage de modes, elle permet de donner une vision d'ensemble de la transition vitreuse en dimension finie réconciliant à la fois sa dynamique et sa thermodynamique. Cependant, la détermination de la valeur précise des exposants est délicate et sujette à discussion. De plus, la géométrie des états mosaïques est une question ouverte. Enfin, le lien entre la longueur statique ξ_{RFOT} et la longueur de corrélation dynamique ξ qui, dans une approche de champ moyen de type couplage de modes, diverge à T_D n'est pas clair. Remarquons que la théorie de transition aléatoire de premier ordre a

été récemment reformulée afin de pouvoir calculer de manière analytique et numérique la longueur ξ_{RFO} via l'introduction de fonctions de corrélation d'ordre élevé, de type « point-to-set » [11].

1.5 Mesure de N_{corr}

La dynamique des liquides surfondus nous apparaît comme étant spatialement et temporellement hétérogène. De nombreuses expériences accréditent le scénario des hétérogénéités dynamiques (voir section 1.2.2.2). Nous notons N_{corr} le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées au sein de chaque hétérogénéité dynamique. Dans le schéma le plus simple, N_{corr} est proportionnel à la longueur de corrélation dynamique ξ_{dyn} au cube. Notons que les hétérogénéités dynamiques ne correspondent pas forcément aux régions de réarrangements coopératifs imaginées par Adam et Gibbs (confère section 1.4.3.1). De plus, le mécanisme microscopique responsable des hétérogénéités dynamiques n'est pas connu. Leur lien avec des hétérogénéités structurales est discuté (voir section 1.1.3). En effet, si des inhomogénéités de densité impliquent l'existence d'hétérogénéités dans la dynamique, l'inverse n'est pas vrai. Enfin, comprendre le lien unissant la longueur de corrélation dynamique ξ_{dyn} et le temps de relaxation structural τ_α est l'objet d'intenses recherches [110].

L'étude des fonctions de corrélation à deux points telles que le facteur de structure statique $S(Q)$ ou la fonction intermédiaire de diffusion $F_s(q, t)$ ne permettent pas d'avoir accès à la taille, la durée de vie ou la forme des hétérogénéités dynamiques. Pour avoir accès à la longueur de corrélation dynamique ξ_{dyn} , il est maintenant bien établi qu'il faut utiliser un outil théorique plus perfectionné : une fonction de corrélation à quatre points G_4 . Après avoir explicité ce que représente une telle fonction, nous verrons qu'elle n'est pas directement mesurable dans les verres structuraux. Ensuite, nous présenterons deux méthodes récentes permettant d'avoir accès à la dépendance en température de N_{corr} via des mesures de réponse linéaire et non linéaire.

1.5.1 Fonction de corrélation à quatre points

Le facteur de structure statique permet de déterminer la position moyenne des atomes et donc d'étudier les changements structuraux. Les transitions de phase reliées à un changement de longueur de corrélation structurale sont ainsi facilement mises en évidence. La fonction intermédiaire de diffusion permet d'étudier la manière dont le système relaxe. Sa décroissance non exponentielle peut être interprétée comme la preuve d'une dynamique spatialement hétérogène. Pour avoir accès à ξ_{dyn} , il est nécessaire de construire des fonctions de corrélation qui caractérisent les fluctuations de la dynamique entre un point et un autre du système : des fonctions de corrélation à quatre points (deux points dans l'espace, deux points dans le temps).

Définition Les fonctions de corrélation à quatre points sondent les corrélations spatiales des corrélations temporelles [1]. Dans les systèmes invariants par translation, elles s'écrivent [1] :

$$G_4(\vec{r}, t) = \left\langle \delta\rho(\vec{r}, 0)\delta\rho(\vec{r}, t)\delta\rho(\vec{r}' + \vec{r}, 0)\delta\rho(\vec{r}' + \vec{r}, t) \right\rangle - \langle c(\vec{r}, t) \rangle^2 \quad (1.23)$$

où $c(\vec{r}, t)$ est donnée par $c(\vec{r}, t) = \delta\rho(\vec{r}, 0)\delta\rho(\vec{r}, t)$ et $\delta\rho(\vec{r}, t)$ représente une fluctuation spontanée de densité à la position \vec{r} à l'instant t . Physiquement, $G_4(\vec{r}, t)$ mesure le degré de corrélation de la relaxation des fluctuations de densité de deux zones distantes de $|\vec{r}'|$. En d'autres termes, la fonction $G_4(\vec{r}, t)$ permet de répondre à la question suivante : soit une fluctuation de densité se trouvant au point \vec{r} à l'instant initial et qui se décorrèle sur l'intervalle de temps t , quelle est la probabilité qu'une fluctuation de densité se situant au point $\vec{r}' + \vec{r}$ se décorrèle sur la même échelle de temps ? L'examen de l'équation 1.23 montre que $G_4(\vec{r}, t) \neq 0$ si et seulement si la densité aux points \vec{r} et $\vec{r}' + \vec{r}$ changent « en même temps » ou en tout cas de façon corrélée.

Analogie avec les phénomènes critiques Considérons une transition de phase du second ordre au sens de Landau du type para/ferromagnétique. Soit p le paramètre d'ordre. La longueur de corrélation statique ξ_{stat} diverge à la température critique T_c . Elle peut être déterminée à partir du calcul de la fonction de d'autocorrélation du paramètre d'ordre $C(\vec{r}) = \langle p(\vec{r})p(\vec{r} + \vec{r}') \rangle$. En effet, la décroissance de $C(\vec{r})$ dans une direction \vec{r} donnée peut s'écrire sous la forme : $C(r) \sim \exp^{-r/\xi_{stat}}$. Afin de faire apparaître le volume de corrélation relié à la longueur de corrélation statique ξ_{stat} , on calcule la « susceptibilité » $\chi_1 = \int C(\vec{r})d\vec{r}$. Cette dernière diverge aussi à T_c .

Dans le cas de la transition vitreuse, ce sont les corrélations temporelles des fluctuations de densité données par la fonction d'autocorrélation à deux points de la densité locale $c(\vec{r}, t) = \delta\rho(\vec{r}, 0)\delta\rho(\vec{r}, t)$ qui jouent le rôle de paramètre d'ordre. De ce fait, la fonction d'autocorrélation du paramètre d'ordre est une fonction contenant le produit de quatre termes en $\delta\rho$: elle est nommée fonction de corrélation à quatre points $G_4(\vec{r}, t)$.

Si l'on poursuit l'analogie avec les phénomènes critiques usuels, la décroissance de $G_4(\vec{r}, t)$ à r grand s'écrit :

$$G_4(r, t) \sim \frac{A(t)}{r^\lambda} \exp^{-r/\xi_4} \quad (1.24)$$

avec λ un exposant dont la valeur est sujette à discussion [110], $A(t)$ un préfacteur inconnu et ξ_4 l'unique échelle de longueur dominante. ξ_4 est une longueur de corrélation dynamique. Ainsi, une « susceptibilité » dynamique nommée $\chi_4(t)$ peut aussi être définie :

$$\chi_4(t) = \int G_4(\vec{r}, t)d\vec{r} \quad (1.25)$$

$\chi_4(t)$ est reliée à l'extension spatiale des hétérogénéités dynamiques. La mesure de χ_4 permet donc de remonter à ξ_4 . Cependant, comme le préfacteur $A(t)$ ne peut pas être calculé, le nombre réel de molécules dynamiquement corrélées ne peut pas être déterminé.

Notons que cette « susceptibilité » n'est pas une fonction de réponse mais la variance de $C(t) = \int c(\vec{r}, t) d^3\vec{r}$:

$$\chi_4(t) = N [\langle C(t)^2 \rangle - \langle C(t) \rangle^2] \quad (1.26)$$

avec N le nombre total de particules dans le système. $\chi_4(t)$ n'est donc pas une « vraie » susceptibilité.

Analogie avec les verres de spins A l'origine, les fonctions de corrélation à quatre points ont été introduites pour étudier la transition para/verre de spins. Dans les verres de spin, un ordre amorphe statique se développe à l'approche de la température critique T_c . A T_c , une véritable transition du second ordre a lieu : la longueur de corrélation statique caractéristique de l'ordre amorphe à longue portée diverge. Cette divergence s'accompagne de celle des susceptibilités magnétiques non linéaires statiques. Soit S_x un spin localisé au point x . Les spins interagissent via des interactions aléatoire gelées. Contrairement à ce qui se produit dans la phase ferromagnétique, la fonction de corrélation à deux points $\sum_x \langle S_x S_{x+r} \rangle$ s'annule pour $r \neq 0$ puisque les probabilités pour que des spins séparés par une distance r soient alignés ou non alignés sont égales. C'est pourquoi Edwards et Anderson [111] ont proposé d'étudier la fonction de corrélation statique à quatre points $\chi_{SG} = N^{-1} \sum_x \langle S_x S_{x+r} \rangle^2$ qui, près de T_c , pour tout x reçoit une contribution positive que les spins situés aux points x et $x+r$ soient corrélés ou anti-corrélés. Notons que pour les verres de spins, $\chi_4(t)$ divergerait à T_c .

Résultats expérimentaux Etant donné qu'il faut connaître les positions des particules pour pouvoir calculer $G_4(\vec{r}, t)$ et $\chi_4(t)$, ces fonctions sont difficilement accessibles expérimentalement pour les liquides moléculaires. Par contre, elles peuvent être déterminées dans les colloïdes ou les granulaires. De plus, elles peuvent être calculées par simulation numérique sur des systèmes modèles des liquides moléculaires comme les mélanges binaires de particules de type Lennard-Jones (voir, par exemple, [18, 112]). La figure 1.33a présente les résultats obtenus par Berthier *et al* [18]. Ces résultats sont représentatifs de tous ceux obtenus. $\chi_4(t)$ dépend du temps de façon non-monotone et présente un maximum autour du temps de relaxation moyen du système τ_α . La valeur maximale de $|\chi_4(t)| \propto \xi_4^{d'}$ donne accès au nombre moyen de molécules dont la dynamique est corrélée sur un temps de l'ordre de grandeur du temps de relaxation moyen du système si $d' = 3$ (i.e. si les hétérogénéités dynamiques sont compactes). Nous notons $N_{corr,4}$ ce nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées : $N_{corr,4} = \max_t (|\chi_4(t)|)$. Comme l'illustre la figure 1.33a, $N_{corr,4}$ augmente quand la température diminue.

De nombreuses approches théoriques peuvent expliquer la croissance d'une longueur de corrélation dynamique ξ_{dyn} et lui prédisent des variations différentes (confère [110]). Des expériences mesurant directement cette longueur permettraient de trancher entre ces différents modèles. Dans la suite, nous présenterons comment accéder à ξ_{dyn} , dans les liquides moléculaires, via deux démarches différentes. L'idée centrale est que les fluctuations de dynamique induites sont en général plus facilement mesurables que les spontanées et que ces deux types de fluctuations peuvent être reliées par des théorèmes de fluctuation-dissipation généralisés.

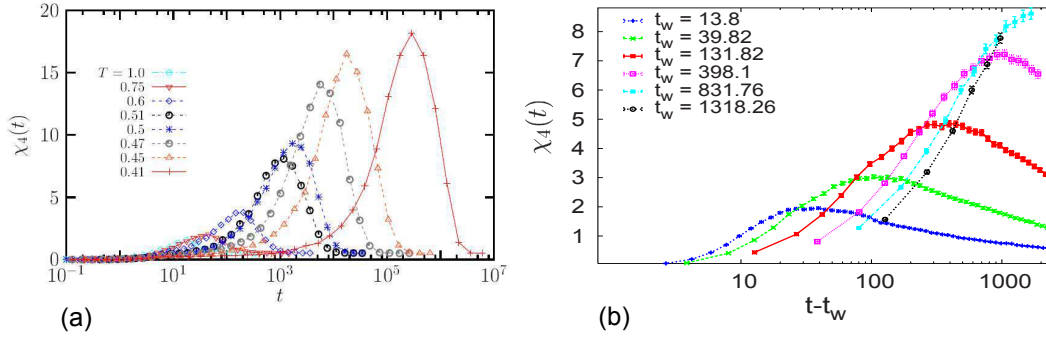


FIGURE 1.33 – **Étude de $\chi_4(t)$ par simulation numérique.** Ces résultats ont été obtenus par dynamique moléculaire sur des mélanges binaires de particules de type Lennard-Jones. Figure a : Dans le régime liquide surfondu, $\chi_4(t)$ a une forme piquée et sa valeur maximale augmente lorsque la température diminue. D'après [18]. Figure b : Dans le régime vitreux, $\chi_4(t)$ a une forme piquée et sa valeur maximale augmente lorsque t_w augmente. D'après [113].

Étude de l'état vitreux Le raisonnement exposé ci-dessus peut être prolongé à $T < T_g$ dans l'état vitreux. $\chi_4(t)$ peut donc aussi être calculée par simulation numérique lors de trempes thermiques. Un exemple typique des résultats obtenus est présenté sur la figure 1.33b. Dans le régime vitreux, $\chi_4(t - t_w)$ a une forme piquée et sa valeur maximale augmente lorsque t_w augmente. Cela signifie que la longueur de corrélation dynamique ξ_4 augmente avec l'âge du système. Notons que les auteurs de [113] ont remarqué que l'évolution de $\chi_4(t - t_w)$ pour une valeur de t_w donnée était contrôlée par la longueur de corrélation et par l'amplitude des corrélations.

1.5.2 Évaluation de N_{corr} à partir d'une réponse linéaire

Comme il est très difficile de résoudre la dynamique des liquides moléculaires surfondus spatialement et temporellement, les fonctions $G_4(\vec{r}, t)$ et $\chi_4(t)$ ne peuvent pas être directement mesurées.

Une procédure alternative Berthier *et al* ont proposé dans [114] un moyen indirect de mesurer χ_4 en la reliant par le théorème fluctuation-dissipation à une susceptibilité dynamique à trois points accessibles expérimentalement $\chi_x(t) \propto \int \langle \delta h(\vec{0}, 0) \delta c(\vec{r}, 0, t) \rangle d^3\vec{r}$. Cette dernière sonde donc la corrélation spatiale entre les fluctuations locales de la dynamique et celle de l'enthalpie (le volume sur lequel la fluctuation d'enthalpie est ressentie est supposé augmenter à l'approche de la transition vitreuse). $\chi_x(t)$ est définie par la réponse d'un corrélateur $F(t)$ à un champ extérieur x . Dans le cas des liquides surfondus étudiés par spectroscopie diélectrique, $F(t) = \chi_1(t)$ et on peut prendre pour champ extérieur la température T . Nous obtenons : $\chi_T(t) = \frac{\partial \chi_1(t)}{\partial T}$ ($\chi_T(t)$ a donc une forme piquée). Ce qui dans le domaine fréquentiel se réécrit : $\hat{\chi}_T(\omega) = \frac{\partial \chi_1(\omega)}{\partial T}$. $\chi_T(t)$ est donc reliée à une quantité facilement mesurable : la susceptibilité diélectrique linéaire $\chi_1(\omega)$ qui traduit la réponse linéaire de la polarisation d'un liquide surfondu à l'application d'un champ électrique.

Berthier *et al* [114] ont montré que :

$$\chi_4(t) \geq \frac{k_B T^2}{c_p} (\chi_T(t))^2 \quad (1.27)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et c_p la chaleur spécifique à pression constante. En utilisant cette borne, il est possible d'avoir accès à une mesure expérimentale du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées. Plus précisément, des arguments théoriques détaillés (prenant en compte la conservation de l'énergie totale) montrent qu'il faut prendre la racine carrée de l'équation précédente pour avoir un estimateur (simplifié) du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées. Nous notons ce dernier $N_{corr,T}$, il est donné par [110] :

$$N_{corr,T} = \sqrt{\frac{k_B T^2}{c_p}} \max_t (|\chi_T(t)|). \quad (1.28)$$

Remarquons que dans le chapitre 4, $N_{corr,T}$ sera noté, par souci de clarté, n_{corr}^{simpl} .

Résultats expérimentaux La figure 1.34 présente les résultats obtenus pour divers liquides surfondus à partir de mesures réalisées par spectroscopie diélectrique, par spectroscopie de corrélation de photons, par effet optique Kerr ou par simulations numériques. Des données acquises sur un système colloïdal de type sphères-dures sont aussi incluses. Le résultat principal est que le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées augmente avec le temps de relaxation structural du système τ_α . Cela signifie que les fluctuations de la dynamique et la longueur de corrélation dynamique ξ_{dyn} augmentent quand la température diminue vers la température de transition vitreuse T_g . Notons que comme dans le cas de $\chi_4(t)$, le nombre réel de molécules dynamiquement corrélées ne peut pas être calculé à mieux qu'un facteur numérique près. C'est pourquoi $N_{corr,T}$ est inférieur à 1 pour $\tau_\alpha/\tau_0 < 10$.

Quelque soit le système étudié, les courbes ont toutes une forme assez similaires. Aucun lien simple ne peut être établi entre la variation en température du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées et la nature des interactions intermoléculaires ou la fragilité du liquide surfondu. Par contre, deux régimes peuvent être distingués :

- pour $\frac{\tau_\alpha}{\tau_0} < 10^4$, $N_{corr,T}$ augmente très rapidement. τ_α et $N_{corr,T}$ sont reliés par une loi de puissance comme le prédit la théorie de couplage de modes (revisitée) ;
- pour $\frac{\tau_\alpha}{\tau_0} > 10^4$, $N_{corr,T}$ augmente plus lentement. Cette gamme de temps correspond au régime $T < T^*$ dans lequel la dynamique est dominée par des processus activés. La croissance de la dynamique devrait alors être lente et de type logarithmique, ce que l'on retrouve bien ici.

Pour décrire ces deux régimes, la fonction empirique suivante a été proposée :

$$\tau_\alpha \approx B \left(\frac{N_{corr,T}}{N_0} \right)^\gamma \exp \left[\left(\frac{N_{corr,T}}{N_0} \right)^\psi \right] \quad (1.29)$$

avec, pour un ajustement global sur tous les systèmes, $B = 4$, $N_0 = 0.8$, $\gamma = 2$ et $\psi = 1.4$.

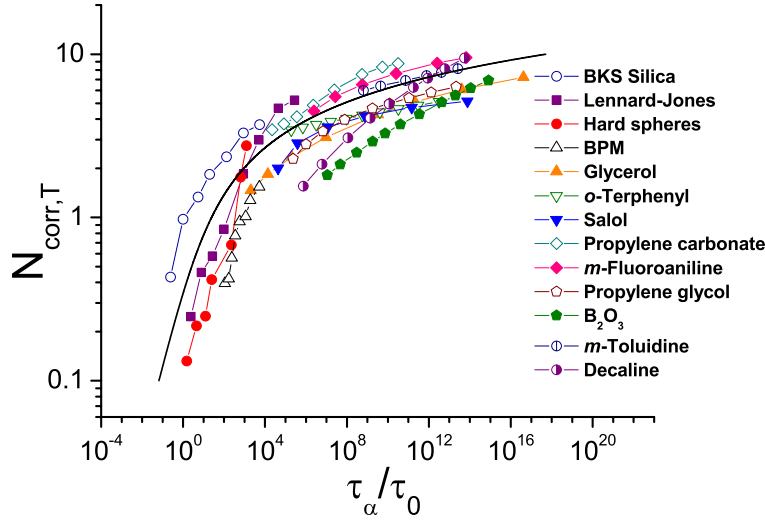


FIGURE 1.34 – **Evolution de $N_{corr,T}$ à l'approche de la transition vitreuse pour différents systèmes.** τ_0 correspond à un temps microscopique choisi pour permettre la comparaison des différentes expériences et des simulations. Le BPM est le 2-biphénylméthanol. Les simulations numériques ont été effectuées sur des systèmes modèles usuels comme le modèle de van Beest, Kramer et van Santen (BKS) pour la silice. La ligne noire représente un ajustement des données avec la fonction empirique définie par l'équation 1.29. D'après Dalle-Ferrier et al [115].

Limitations possibles Si $T \cdot \chi_T(t)$ est un outil facilement utilisable pour mesurer la dépendance en température du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées, de possibles limitations ont été mises en évidence [31]. La première vient du fait que l'intégrale intervenant dans la définition de $\chi_x(t)$ peut être pilotée en partie par l'amplitude des corrélations [116]. Elle ne traduit donc pas forcément seulement l'augmentation de la longueur de corrélation dynamique. Si des simulations numériques ont montré que l'amplitude des corrélations était indépendante de la température [117], cela n'a pas été vérifié dans les liquides moléculaires réels près de T_g . La seconde est due au fait que pour des verres forts tels que la silice dans lesquels aucun comportement collectif n'est attendu (confère section 1.1.2), $N_{corr,T}$ augmente en T^{-1} [115] quand la température diminue. En raison de ces deux limitations possibles, il est important de comparer les variations de $N_{corr,T}$ à celles d'un estimateur complètement différent basé sur l'étude d'une réponse non linéaire.

Etude de l'état vitreux Le lien entre $\chi_4(t)$ et $\chi_T(t)$ exposé ci-dessus peut être prolongé à $T < T_g$ dans l'état vitreux [118]. Cela provient du fait que la dynamique des verres structuraux à $T < T_g$ est similaire à celle des liquides surfondus correspondants près de T_g . Ainsi à $T < T_g$, $\chi_T(t + t_{age}, t_{age}) = d(t_{age}, T) \frac{\partial F(t + t_{age}, t_{age})}{\partial t_{age}}$ avec $d(t_{age}, T)$ une fonction très difficile à calculer qui dépend de la température du thermostat T et de l'âge du système t_{age} . De ce fait, à $T < T_g$, le lien entre $N_{corr,T}(t_{age})$ et $\chi_T(t_{age})$ n'a pas encore été établi. C'est pourquoi, à ce jour, aucune mesure de χ_T dans l'état vitreux n'a encore été tentée.

1.5.3 Evaluation de N_{corr} à partir d'une réponse non linéaire

Dans la section précédente, une méthode indirecte permettant d'estimer la croissance du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} avec le temps de relaxation du système a été explicitée. Dans cette section, nous allons succinctement présenter les résultats établis par Bouchaud et Biroli [1] en 2005 qui instaurent un lien direct entre la susceptibilité non linéaire des liquides surfondus ou des verres structuraux et N_{corr} . L'adaptation de ces résultats à notre expérience de spectroscopie diélectrique sera discutée.

Notons que ces prédictions théoriques sont basées sur des arguments théoriques très généraux (loi d'échelle, théorème de fluctuation-dissipation généralisé, ...). Elles ne pré-supposent rien du mécanisme microscopique responsable des hétérogénéités dynamiques. Elles ne sont pas dépendantes d'une théorie de la transition vitreuse donnée. Remarquons cependant qu'elles s'avèrent exactes dans le cadre de la théorie de couplage de modes [1].

1.5.3.1 A l'équilibre à $T > T_g$

Dans les phénomènes critiques usuels, la divergence de la longueur de corrélation statique ξ_{stat} s'accompagne de la divergence de la susceptibilité statique associée. Il semble donc raisonnable de supposer que la croissance de la longueur de corrélation dynamique ξ_{dyn} soit associée à un comportement anormal dans la dépendance en température d'une susceptibilité dynamique.

Analogie avec les verres de spins La transition para/verre de spins (en l'absence de champ extérieur) s'accompagne de la divergence de la fonction de corrélation statique à quatre points χ_{SG} . En utilisant un théorème de fluctuation-dissipation généralisé, il est possible de montrer que près de T_c , χ_{SG} est proportionnelle à la susceptibilité magnétique non linéaire à fréquence nulle $\chi_3(\omega = 0)$ [119]. Alors que la mesure de χ_{SG} n'est possible que dans les simulations numériques, $\chi_3(\omega = 0)$ peut être mesurée expérimentalement (confère section 1.3.6.2). Cela explique pourquoi la susceptibilité linéaire statique $\chi_m(\omega = 0)$ ne diverge pas à T_c tandis que les susceptibilités non linéaires statiques divergent. Soulignons donc que contrairement aux réponses non linéaires, la réponse linéaire ne permet pas de détecter l'ordre amorphe statique.

Dans le cas de la transition liquide surfondu/verre structural, la fonction de corrélation à quatre points $G_4(\vec{r}, t)$ dépend du temps. Par analogie avec les verres de spins, il semble donc naturel de s'intéresser à la susceptibilité non linéaire alternative $\chi_3(\omega)$. De même, Bouchaud et Biroli [1] ont montré qu'il est possible de relier $G_4(\vec{r}, t)$ à la transformée de Fourier de $\chi_3(t - t'_1, t - t'_2, t - t'_3)$ que nous notons (dans ce chapitre) $\chi_3(\omega)$ par un théorème de fluctuation-dissipation généralisé même si la situation est plus compliquée dans les liquides surfondus que dans les verres de spins. En effet, dans les liquides surfondus le désordre n'est pas gelé et les corrélations sont dynamiques et non pas statiques en raison de l'écoulement du liquide qui détruit toute corrélation à temps long. Retenons que la susceptibilité non linéaire alternative $\chi_3(\omega)$ devrait donc permettre de détecter la croissance d'un ordre amorphe dynamique.

Relation entre $\chi_3(\omega)$ et N_{corr} Bouchaud et Biroli [1] ont montré, en utilisant des arguments de lois d'échelle très généraux, que la susceptibilité non linéaire alternative $\chi_3(\omega)$ est reliée à la longueur de corrélation l via la relation :

$$\chi_3(\omega, T) \approx \frac{\chi_s^2}{k_B T} l^{2-\bar{\eta}} H(\omega\tau_\alpha(T)) \quad (1.30)$$

où $\chi_s = \chi(\omega = 0) - \chi(\omega = \infty)$ et $\bar{\eta}$ un exposant lié à la structure des hétérogénéités dynamiques. Si elles sont compactes, $2 - \bar{\eta} = 3$ (la dimension de l'espace) et $l^3 \propto N_{corr}$. $H(\omega\tau_\alpha(T))$ est une fonction d'échelle complexe qui ne peut pas être exactement calculée. Seule sa dépendance en fréquence peut être étudiée. Cela sera fait en détails dans le chapitre 3. Notons pour l'instant ses comportements asymptotiques :

- lorsque $\omega\tau_\alpha \ll 1$, $H(\omega\tau_\alpha) \rightarrow 0$: à basse fréquence, c'est à dire aux temps longs, nous avons vu lors de l'étude de $C(t)$ qu'en moyenne une molécule n'aura été corrélée qu'à elle-même.
- lorsque $\omega\tau_\alpha \gg 1$, $H(\omega\tau_\alpha) \rightarrow 0$: aux temps courts, une molécule n'a pas le temps de se corréler avec ses voisines, elle n'est donc corrélée qu'à elle-même.
- lorsque $\omega\tau_\alpha \approx 1$, $H(\omega\tau_\alpha)$ est maximale et de l'ordre de 1.

Soulignons que la forme piquée de la fonction $H(\omega\tau_\alpha(T))$ n'est pas un résultat trivial. En effet, dans les verres de spins $\chi_3(\omega)$ est une fonction qui croît de manière monotone quand la fréquence diminue (se reporter à la figure 1.35a). Sa limite basses fréquences $\omega \rightarrow 0$ coïncide avec la valeur de la susceptibilité non linéaire statique. $\chi_3(\omega)$ décroît pour les fréquences supérieures à $1/\tau_\alpha$. La forme « passe-bas » de χ_3 en fréquence pour les verres de spin est la contrepartie d'un véritable ordre amorphe statique à longue portée qui émerge à T_c . Les verres structuraux, quand à eux, ont un pic de χ_3 à fréquence finie, qui signe la nature seulement dynamique de l'ordre amorphe émergeant vers T_g .

Remarquons aussi que l'ordre de grandeur des longueurs de corrélation n'est pas le même dans les verres de spins que dans les verres structuraux. En effet, si dans la phase paramagnétique, près de T_c , 10^8 spins sont corrélés [51], moins de 100 molécules semblent être corrélées, près de T_g , dans les liquides surfondus [37, 38]. Cela pourrait expliquer pourquoi l'effet mémoire est plus marqué dans les verres de spins que dans les verres structuraux.

Quelles susceptibilités mesurer ? L'équation 1.30 s'applique si les réponses non linéaires à un champ extérieur (électrique, magnétique, pression, ...) sont couplées aux fluctuations de densité. En d'autres termes, les degrés de liberté sondés doivent être fortement liés aux degrés de translation impliqués dans la transition vitreuse [1]. Nous avons choisi de réaliser des mesures de spectroscopie diélectrique i.e. de mesurer la réponse d'un liquide surfondu possédant les propriétés d'un bon diélectrique à un champ électrique.

Mesure par spectroscopie diélectrique Deux possibilités s'offraient à nous : effectuer des mesures résolues en temps (comme cela a été fait pour les expériences de Non

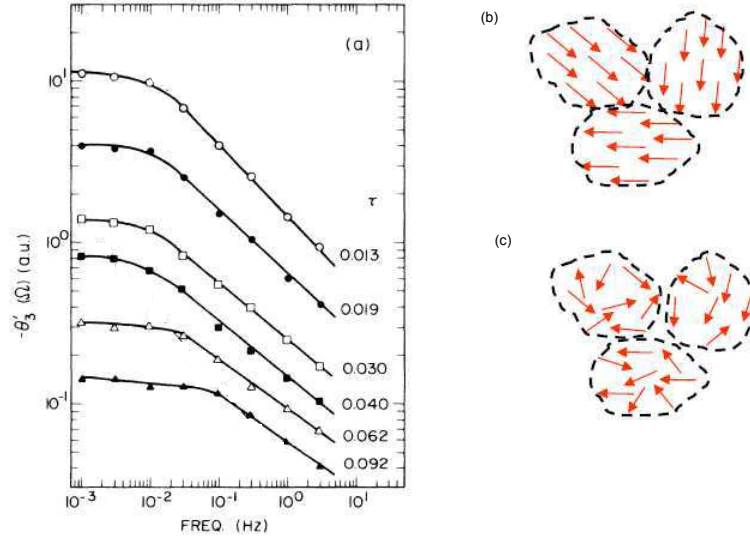


FIGURE 1.35 – **Caractérisation de χ_3** . Figure a : Dépendance en fréquence de la susceptibilité magnétique non linéaire χ_3 dans un verre de spins de type $Ag : Mn$ à $T > T_c$. $-\theta'_3 \sim -\chi'_3 h^3/4$, $\tau = (T - T_c)/T_c$ est la température réduite, $T_c \approx 2K$ et $h \approx 3Gauss$. D'après Lévy et al [89]. Figures b et c : Schémas illustrant l'argument simple développé dans le texte pour relier χ_3 au nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} dans un milieu diélectrique.

resonant Hole Burning) ou travailler en fréquence. Nous avons choisi la deuxième option. L'équation 1.30 se réécrit sous la forme :

$$\chi_3(\omega, T) \approx \frac{\epsilon_0 \chi_s^2 a^3}{k_B T} N_{corr}(T) H(\omega \tau_\alpha(T)) \quad (1.31)$$

avec $\chi_3(\omega, T)$ la susceptibilité diélectrique non linéaire, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, a^3 le volume d'une molécule, $\chi_s = \chi(\omega = 0) - \chi(\omega = \infty) \approx \chi(\omega = 0)$ est la variation totale de susceptibilité linéaire diélectrique des degrés de liberté dipolaires impliqués dans la transition vitreuse. Par abus de langage, dans la suite, χ_s sera appelée susceptibilité diélectrique linéaire statique. Si l'on peut ramener les courbes donnant $\chi_3(\omega, T)$ à une courbe maîtresse ne dépendant que de $\omega \tau_\alpha$, alors la dépendance en température du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} peut être extrait des mesures de $\chi_3(\omega, T)$. Notons cependant que comme la fonction H contient des facteurs numériques inconnus, le nombre réel de molécules dynamiquement corrélées ne pourra pas être calculé.

Argument simple Un argument simple peut être développé pour relier $\chi_3(\omega)$ au nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} dans un milieu diélectrique. Il permet de retrouver une partie du résultat établi par Bouchaud et Biroli à savoir que la susceptibilité non linéaire maximale est proportionnelle au nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} . Dans ce cas, la polarisation du milieu s'écrit :

$$\vec{P}_{tot} = \epsilon_0 \chi_1 \vec{E} + \epsilon_0 \chi_3 \vec{E}^3 + \dots \quad (1.32)$$

car les termes pairs sont nuls par raison de symétrie. Plaçons nous à $\omega\tau_\alpha = 1$. Dans ce cas, $\chi_3 = \chi_3^{max}$.

A haute température, le matériau étudié se comporte comme un liquide normal et peut être assimilé à un milieu diélectrique constitué de N dipôles *indépendants* de moment dipolaire p_0 . La polarisation totale vaut :

$$P_{tot} = Np_0L\left(\frac{p_0E}{k_BT}\right) \approx \frac{Np_0}{3} \frac{p_0E}{k_BT} - \frac{Np_0}{45} \left(\frac{p_0E}{k_BT}\right)^3 \quad (1.33)$$

où $L(X) = coth(X) - \frac{1}{X}$ est la fonction de Langevin. A l'approche d'une véritable transition de phase, il se forme $\frac{N}{N_{corr}}$ paquets de dipôles corrélés. Considérons une transition de phase para/ferroélectrique « standard ». Dans ce cas, à l'intérieur de chaque îlot, les dipôles ont tous la même orientation (voir figure 1.35b) et le nombre de dipôle par paquet N_{corr} va diverger à la transition de phase. La polarisation totale est obtenue en remplaçant N par $\frac{N}{N_{corr}}$ et p_0 par $N_{corr}p_0$ dans l'équation 1.33. Il vient :

$$P_{tot} = Np_0L\left(\frac{N_{corr}p_0E}{k_BT}\right) \approx \frac{Np_0}{3} \frac{N_{corr}p_0E}{k_BT} - \frac{Np_0}{45} \left(\frac{N_{corr}p_0E}{k_BT}\right)^3 \quad (1.34)$$

Nous en déduisons que $\chi_1 \propto N_{corr}$ et $\chi_3 \propto N_{corr}^3$. Ceci implique que χ_1 et χ_3 vont diverger à la transition, ce qui est le résultat usuel d'une transition de phase para/ferro.

Etudions maintenant le cas de la transition vitreuse. A son approche, le scénario des hétérogénéités dynamiques implique la formation de $\frac{N}{N_{corr}}$ paquets de molécules dynamiquement corrélés. Au sein d'un paquet, il règne un certain désordre d'orientation des dipôles (voir figure 1.35c). La loi des grands nombres implique que la polarisation d'un îlot de dipôles soit donnée par $\sqrt{N_{corr}}p_0$. La polarisation totale se calcule donc en changeant N en $\frac{N}{N_{corr}}$ et p_0 en $\sqrt{N_{corr}}p_0$ dans l'équation 1.33. Nous obtenons :

$$P_{tot} = \frac{N}{N_{corr}} \left(\sqrt{N_{corr}}p_0\right) L\left(\frac{\sqrt{N_{corr}}p_0E}{k_BT}\right) \approx \frac{Np_0}{3} \frac{p_0E}{k_BT} - \frac{NN_{corr}p_0}{45} \left(\frac{p_0E}{k_BT}\right)^3 \quad (1.35)$$

Il vient : $\chi_1 \propto 1$ et $\chi_3 \propto N_{corr}$. La mesure de la susceptibilité non linéaire va donc nous permettre de remonter à la valeur de N_{corr} . Cet argument simple permet de retrouver le lien entre χ_3^{max} et N_{corr} , mais il est délicat de le prolonger pour retrouver les effets de fréquence prédits par Bouchaud et Biroli [1].

1.5.3.2 Hors équilibre à $T < T_g$

Le raisonnement exposé dans la section précédente peut être prolongé à $T < T_g$ dans l'état vitreux. En effet, Bouchaud et Biroli [1] ont montré que dans le régime vieillissant :

$$\chi_3(\omega, t_{age}) \approx \frac{\epsilon_0\chi_s^2}{k_BT_{eff}} t^{2-\bar{\eta}}(t_{age}) \tilde{H} \left(\frac{h(1/\omega)}{h(t_{age})} \right) \quad (1.36)$$

où χ_s est la susceptibilité diélectrique linéaire statique, T_{eff} la température effective du système, t_{age} l'âge du système, $2 - \bar{\eta}$ est supposé égal à 3 et \tilde{H} est une fonction

d'échelle complexe inconnue. A priori, elle n'est pas forcément égale à H . h est une autre fonction inconnue qui augmente avec t_{age} . Dans le cas des verres de spins, on s'attend à ce que la fonction h soit la fonction identité. Dans ce cas, les courbes donnant $\chi_3(\omega, t_{age})$ devraient pouvoir être ramenées à une courbe maîtresse ne dépendant que de ωt_{age} . Remarquons que de telles courbes maîtresses ne peuvent pas être obtenues pour $\chi_1(\omega, t_{age})$ ou $\chi_3(\omega, t_{age})$ dans les verres structuraux (confère sections 1.3.2.2 et 5.2.3). L'application de la relation 1.36 à l'étude du régime vieillissant des verres structuraux est donc délicate car cette relation contient deux fonctions inconnues.

Cette difficulté provient du fait que la relation 1.36 n'est strictement valable que dans le régime vieillissant « pur » tel qu'il peut être observé dans les verres de spin. En effet, dans les verres de spins à $T < T_c$, le temps de relaxation du système est infini ce qui signifie que lors d'expérience de vieillissement simple le système ne s'équilibre jamais. En revanche, dans les expériences menées durant cette thèse, les verres structuraux sont des systèmes « faiblement » hors équilibre : à $T < T_g$ leur temps de relaxation est grand mais fini et le système relaxe vers un état d'équilibre. De ce fait, les relaxations que nous étudierons ne se situent pas dans un régime aussi simple que le régime vieillissant pur. La formule 1.36 doit donc être réécrite pour pouvoir s'adapter à nos expériences de vieillissement simple.

Comme les verres structuraux sont des systèmes toujours proches d'un état d'équilibre local, une formule analogue à l'équation 1.31 peut être écrite à condition de remplacer T par T_{eff} et la dépendance en température des différentes quantités par leurs dépendances en t_{age} (confère chapitre 5).

Chapitre 2

Principaux aspects expérimentaux

Introduction Lorsqu'un liquide est refroidi suffisamment rapidement, la cristallisation peut être évitée. On a alors un liquide surfondu dont le temps de relaxation τ_α augmente très fortement lorsque la température diminue. La température à laquelle τ_α vaut 100s est appelée température de transition vitreuse T_g . Dans le premier chapitre, il a été expliqué que l'augmentation du temps de relaxation pourrait être liée à la croissance du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} . D'après les travaux théoriques de Bouchaud et Biroli [1], la mesure de la susceptibilité non linéaire χ_3 donne directement accès à la dépendance en température de N_{corr} . Dans une approche de type phénomène critique, χ_3 est la quantité naturelle à mesurer puisqu'elle diverge dans le cas des verres de spins. Expérimentalement, χ_3 peut être mesurée par l'intermédiaire de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ qui sont respectivement les susceptibilités diélectriques non linéaires mesurables au premier et au troisième harmonique de la polarisation. La mesure de χ_3 est difficile car les signaux induits par $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et $\chi_{3,3}(\omega, T)$ sont faibles. C'est pourquoi une expérience spécifique a été conçue [120, 121]. Cette expérience a permis d'obtenir les premières mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ [122]. Le dispositif expérimental a ensuite été modifié afin de réaliser une étude fine de la dépendance en fréquence de $\chi_{3,3}(\omega, T)$. Les améliorations apportées ont permis la mesure de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ à $T > T_g$ et de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ hors équilibre. Ce chapitre est consacré à la description du dispositif expérimental et des circuits de mesure de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,1}(\omega, T)$.

Plan du chapitre Ce chapitre est découpé en trois parties. Dans la première partie, le principe de l'expérience sera décrit. Dans la deuxième partie, le dispositif expérimental sera présenté. La conception et la réalisation par différentes techniques de nos échantillons, spécialement conçus pour les mesures de susceptibilité non linéaire, seront exposées. Nous donnerons ensuite quelques informations sur la cellule de mesure et le cryostat que nous avons utilisé. L'importance d'une bonne régulation en température sera soulignée. Dans la troisième partie, nous détaillerons l'électronique spécifique que nous avons utilisée pour les mesures linéaires et non linéaires. Les techniques de mesures développées pour mesurer $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et $\chi_{3,1}(\omega, T)$ seront explicitées. Dans la dernière partie, les résultats expérimentaux seront présentés.

2.1 Principe de l'expérience

Dans cette section, les quantités mesurées sont présentées. Le choix du glycérol est expliqué. La sensibilité requise pour que les mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ soient possibles est calculée.

2.1.1 Quantités mesurées

2.1.1.1 Réponses linéaires et non linéaires

Afin de mesurer la susceptibilité diélectrique non linéaire χ_3 , nous étudions la réponse d'un liquide surfondu à un champ électrique $E(t)$ de pulsation ω . Pour ce faire, nous plaçons un liquide surfondu ayant les propriétés d'un bon diélectrique entre les deux électrodes d'un condensateur (confère figure 2.1). Le champ électrique induit une polarisation des dipôles électriques du liquide surfondu. La polarisation $P(t)$ résultante s'écrit :

$$\frac{P(t)}{\epsilon_0} = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_1(t-t')E(t')dt' + \iiint_{-\infty}^{\infty} \chi_3(t-t'_1, t-t'_2, t-t'_3)E(t'_1)E(t'_2)E(t'_3)dt'_1dt'_2dt'_3 + \dots \quad (2.1)$$

où $\chi_1(t-t')$ est la susceptibilité diélectrique linéaire et $\chi_3(t-t'_1, t-t'_2, t-t'_3)$ est la susceptibilité diélectrique non linéaire que nous voulons mesurer. Notons que compte tenu de la symétrie « haut/bas », P est une fonction impaire de E : $P(t, -E) = -P(t, E)$ i.e. les termes pairs de P sont nuls. Les pointillés indiquent que les susceptibilités non linéaires d'ordre supérieur à 3 (χ_5 par exemple) sont négligées.

D'après [120], pour un champ alternatif de la forme $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$, la transformée de Fourier de l'équation 2.1 s'écrit :

$$\frac{P(t)}{\epsilon_0} = \Re[(E_0\chi_1(\omega) + \frac{3}{4}E_0^3\chi_{3,1}(\omega) + \dots)e^{-i\omega t}] + \Re[\frac{1}{4}E_0^3\chi_{3,3}(\omega)e^{-i3\omega t} + \dots] + \dots \quad (2.2)$$

où $\chi_{3,1}(\omega) = \chi_3(-\omega, \omega, \omega)$ et $\chi_{3,3}(\omega) = \chi_3(\omega, \omega, \omega)$ sont respectivement les réponses non linéaires du diélectrique à la fréquence ω et à la fréquence 3ω i.e. au premier et au troisième harmoniques de la polarisation. Ces deux quantités sont les transformées de Fourier prises en deux points différents de la même fonction $\chi_3(t-t'_1, t-t'_2, t-t'_3)$. Elles sont les deux observables macroscopiques qui permettent d'accéder à la dépendance en température du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} .

Les susceptibilités diélectriques sont des quantités complexes qui peuvent s'écrire sous la forme : $\chi(\omega) = |\chi|e^{i\phi}$ avec $|\chi|$ leur module et ϕ leur phase. De ce fait, l'équation 2.2 se réécrit :

$$\begin{aligned} \frac{P(t)}{\epsilon_0} = E_0|\chi_1(\omega)|\cos(\omega t - \phi_1) + \frac{3}{4}E_0^3|\chi_{3,1}(\omega)|\cos(\omega t - \phi_{3,1}) + \dots \\ + \frac{1}{4}E_0^3|\chi_{3,3}(\omega)|\cos(3\omega t - \phi_{3,3}) + \dots \end{aligned} \quad (2.3)$$

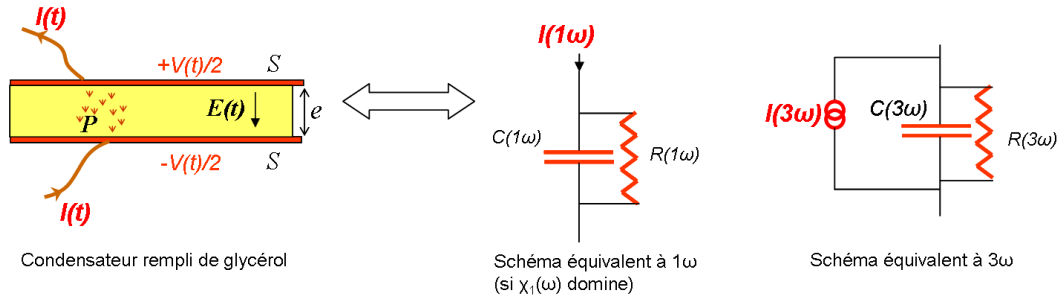


FIGURE 2.1 – **Schéma du condensateur utilisé et circuits électroniques équivalents.** Le diélectrique est placé entre deux électrodes rigides auxquelles nous appliquons une tension $V_{appl}(t) = V_0 \cos(\omega t)$. Lors de la mesure de $\chi_1(\omega)$, ce dispositif est électroniquement équivalent à une résistance $R(\omega)$ en parallèle avec un condensateur $C(\omega)$. Pour la mesure de $\chi_3(\omega)$, le condensateur peut être modélisé par une source de courant $\mathcal{I}(3\omega)$ en parallèle avec une impédance $Z(3\omega) = (1/R(3\omega) + iC3\omega)^{-1}$.

Dans les chapitre 3 et 5, nos mesures des valeurs des modules et des phases de $\chi_1(\omega)$, $\chi_{3,1}(\omega)$ et $\chi_{3,3}(\omega)$ seront présentées. Plus précisément, nous étudierons les dépendances en fréquence et en température de $-\phi_1$, $-\phi_{3,1}$ et $-\phi_{3,3}$. Notons que, par abus de langage, nous nommerons respectivement ces quantités phase de $\chi_1(\omega)$, phase de $\chi_{3,1}(\omega)$ et phase de $\chi_{3,3}(\omega)$. Dans ce chapitre, nous expliquons comment les mesures des susceptibilités diélectriques linéaires et non linéaires ont été réalisées.

2.1.1.2 Intensité et susceptibilités

La mesure des réponses linéaire et non linéaires passent par la mesure de la polarisation $P(t)$ du liquide surfondu. Or, expérimentalement, il est plus facile de mesurer le courant $I(t)$ traversant un condensateur soumis à un champ électrique $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$ que la polarisation $P(t)$. Un courant traversant un tel condensateur de surface S et d'épaisseur e est donné par :

$$I(t) = S \frac{\partial D}{\partial t} \quad (2.4)$$

avec $D(t)$ le déplacement électrique : $D(t) = \epsilon_0 E(t) + P(t)$. Notons que $P(t)$ est relié à $E(t)$ par l'équation 2.2.

Le courant $I(t)$ que nous allons mesurer s'écrit :

$$I(t) = \Re(\mathcal{I}(1\omega)e^{-i\omega t} + \mathcal{I}(3\omega)e^{-i3\omega t}) \quad (2.5)$$

où $\mathcal{I}(1\omega)$ et $\mathcal{I}(3\omega)$ sont des nombres complexes dont l'amplitude et la phase permettent de remonter à celles des deux harmoniques de $I(t)$ [123]. Le courant à l'harmonique un $\mathcal{I}(1\omega)$ s'écrit comme la somme d'un terme linéaire $\mathcal{I}_{lin}(1\omega)$ dû à la susceptibilité diélectrique linéaire $\chi_1(\omega)$ et d'un terme non-linéaire $\mathcal{I}_{nonlin}(1\omega)$ dû à la susceptibilité diélectrique non linéaire $\chi_{3,1}(\omega)$.

Le courant dû à la susceptibilité diélectrique linéaire $\chi_1(\omega)$ s'écrit en notation complexe :

$$\mathcal{I}_{lin}(1\omega) = \frac{V_{appl}(t)}{Z(\omega)} \quad (2.6)$$

avec $V_{appl}(t)$ la tension appliquée à l'échantillon et $Z(\omega)$ son impédance. Dans ce cas, l'échantillon peut être modélisé par une résistance $R(\omega)$ en parallèle avec un condensateur $C(\omega)$, comme l'illustre la figure 2.1. Son impédance s'écrit :

$$Z(\omega) = (1/R(\omega) + iC\omega)^{-1} \quad (2.7)$$

avec $1/R(\omega) = \frac{S}{e}\omega\epsilon_0\Im m(\chi_1(\omega))$ et $C(\omega) = \frac{S}{e}\epsilon_0(1+\Re e(\chi_1(\omega)))$. Dans la suite, les résultats des mesures linéaires seront présentés sous la forme $1/R\omega$ et $C(\omega)$.

Les courants dus aux susceptibilités diélectriques non linéaires $\chi_{3,1}(\omega)$ et $\chi_{3,3}(\omega)$ se calculent à partir des équations 2.2 et 2.4. Ils s'écrivent :

$$\boxed{\mathcal{I}_{nonlin}(1\omega) = -i\frac{3}{4}\epsilon_0 S\omega\chi_{3,1}(\omega) \left(\frac{V_{appl}(1\omega)}{e}\right)^3} \quad (2.8)$$

$$\boxed{\mathcal{I}(3\omega) = -i\frac{3}{4}\epsilon_0 S\omega\chi_{3,3}(\omega) \left(\frac{V_{appl}(1\omega)}{e}\right)^3} \quad (2.9)$$

Leurs mesures donnent donc accès aux valeurs de $\chi_{3,1}(\omega)$ et $\chi_{3,3}(\omega)$. Ces courants venant simplement s'ajouter à la composante linéaire du courant, le condensateur peut être modélisé par une source de courant non linéaire $\mathcal{I}_{nonlin}(1\omega)$ ou $\mathcal{I}(3\omega)$ en parallèle avec l'impédance du condensateur à l'harmonique considéré. La figure 2.1 illustre le cas de la mesure de $\chi_{3,3}(\omega)$. Le condensateur est alors électroniquement équivalent à une source de courant $\mathcal{I}(3\omega)$ en parallèle avec une impédance $Z(3\omega) = (1/R(3\omega) + iC3\omega)^{-1}$. Notons que nous aurions aussi pu modéliser le condensateur par une source de tension $\mathcal{I}(3\omega)Z(3\omega)$ en série avec l'impédance du condensateur, car ces deux modèles sont électriquement strictement équivalents.

La mesure de $\mathcal{I}_{nonlin}(1\omega)$ et de $\mathcal{I}(3\omega)$ est plus délicate que celle de $\mathcal{I}_{lin}(1\omega)$ car les signaux non linéaires induits par $\chi_{3,1}(\omega)$ et $\chi_{3,3}(\omega)$ sont très faibles. C'est pourquoi une expérience spécifique a été conçue. Remarquons que pour accroître les signaux mesurés, il faudra augmenter au maximum la tension appliquée V_{appl} , la surface S du condensateur et diminuer son épaisseur e . De plus, il faudra choisir un liquide vitrifiable ayant un fort moment dipolaire.

2.1.2 Diélectrique utilisé

L'objectif initial était de mettre en évidence l'augmentation du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} à l'approche de la transition vitreuse. L'étude menée dans mon équipe de recherche concerne plus particulièrement les verres moléculaires. Parmi les nombreux précurseurs connus, le choix de l'équipe s'est porté sur le glycérol $C_3H_8O_3$, essentiellement à cause des cinq raisons suivantes :

- La mesure des susceptibilités non linéaires doit s'effectuer sur un diélectrique formant un verre dans des gammes de température et de pression accessibles avec notre dispositif expérimental. Le cryostat que nous utilisons nous permet de travailler entre $25K$ et l'ambiante. Le glycérol dont les températures de transition vitreuse et de fusion valent respectivement $190K$ et $293K$ est un bon candidat.
- Pour que les signaux non linéaires soient plus faciles à mesurer, il faut utiliser un diélectrique ayant une forte réponse au champ et donc une grande constante diélectrique ϵ . C'est le cas du glycérol qui est une molécule fortement polaire : à l'ambiante, son moment dipolaire vaut $2.6D$ et sa constante diélectrique 44. Notons que ces valeurs sont à peine inférieures à celles de l'eau qui elle ne vitrifie qu'à haute pression.
- Le glycérol est un liquide simple contenant des liaisons hydrogènes. Il a été très étudié et est très souvent utilisé comme système modèle. Citons par exemple les travaux des équipes de Wuttke et de Rössler [124–126] qui utilisent des techniques de diffusion des neutrons et de diffraction de la lumière, ainsi que ceux des équipes de Lunkenheimer, de Richert et de Blochowicz [23, 45, 127] qui utilisent la spectroscopie diélectrique. Ainsi, la majorité des caractéristiques physiques du glycérol sont connues avec précision (sa chaleur spécifique, son enthalpie de cristallisation, ... mais aussi sa température de couplage de modes, ...).
- La fragilité du glycérol est intermédiaire : elle vaut $m \approx 53$ [128]. Et pour la toute première mesure directe de N_{corr} , il était intéressant d'étudier un verre de fragilité intermédiaire.
- Toutes les molécules possèdent des degrés de liberté de translation et de rotation. Les degrés de liberté de translation sont reliés à la densité et ceux de rotation à la polarisation. Ce sont donc les degrés de liberté de rotation que l'on sonde avec le dispositif expérimental diélectrique utilisé. La transition vitreuse correspond au gel des degrés de liberté de translation. Or, dans le glycérol, il a été montré expérimentalement que les degrés de liberté de translation sont totalement corrélés à ceux de rotation [129, 130]. Ainsi, la viscosité η et le temps de relaxation τ_α , déterminé par la position du maximum de la partie imaginaire de la susceptibilité diélectrique linéaire, suivent des dépendances en température parallèles [131]. L'étude diélectrique renseigne donc directement sur le gel des degrés de liberté de translation, c'est à dire sur la transition vitreuse.

Le glycérol a tout de même un inconvénient : il cristallise assez facilement. Dans la section 2.4.1, nous verrons comment on peut s'affranchir de ce problème. Notons que lors de la formation du verre, la dynamique des molécules peut être modifiée par la présence d'impuretés i.e. de molécules différentes de la molécule majoritaire. C'est pourquoi le glycérol utilisé est pur à mieux que 99.5%. Il est fabriqué par la firme *Normapur*.

2.1.3 Sensibilité requise

Le calcul de la sensibilité passe par l'évaluation de l'amplitude des signaux considérés. L'équation 2.6 permet de calculer l'amplitude du courant $\mathcal{I}_{lin}(1\omega)$ dû à $\chi_1(\omega)$. Les amplitudes des courants dus à $\chi_{3,1}(\omega)$ et $\chi_{3,3}(\omega)$ sont plus difficiles à estimer. En effet, $\mathcal{I}_{nonlin}(1\omega)$ et $\mathcal{I}(3\omega)$ sont proportionnelles à $\chi_{3,1}(\omega)$ et $\chi_{3,3}(\omega)$. Or, d'après les travaux

théoriques de Bouchaud et Biroli, ces quantités sont égales à $\frac{\chi_s^2 a^3}{k_B T} N_{corr}(T)$ multiplié par des fonctions complexes dont les valeurs ne peuvent pas être calculées précisément : elles sont supposées être d'ordre 1 en leurs maxima situés autour de $\omega\tau_\alpha = 1$.

D'après [120], pour le glycérol, nous avons en $\omega\tau_\alpha = 1$:

$$\left| \frac{\mathcal{I}(3\omega)}{\mathcal{I}_{lin}(1\omega)} \right| = \frac{3}{4} \frac{|\chi_{3,3}(\omega)|}{|1 + \chi_1(\omega)|} E_0^2 \approx 2.76 \times 10^{-17} E_0^2 \quad (2.10)$$

Lors de la conception du montage expérimental, le champ maximal était de $740 kV.m^{-1}$, obtenu en appliquant $14V$ sur un condensateur de $19\mu m$ d'épaisseur. Dans ce cas, $\left| \frac{\mathcal{I}(3\omega)}{\mathcal{I}_{lin}(1\omega)} \right| \approx 1.50 \times 10^{-5}$. Pour un condensateur de $10\mu m$ d'épaisseur, ce rapport vaudrait environ 4 fois plus. Un résultat analogue peut être obtenu pour le rapport $\left| \frac{\mathcal{I}_{nonlin}(1\omega)}{\mathcal{I}_{lin}(1\omega)} \right|$. L'intensité des signaux dû à $\chi_{3,3}(\omega)$ et à $\chi_{3,1}(\omega)$ sont donc très faibles par rapport au signal induit par $\chi_1(\omega)$. Il faut pour bien détecter de tels signaux une expérience dont la sensibilité soit meilleure que 10^{-6} . L'objectif fixé a été une sensibilité de 10^{-7} , d'une part en raison de l'incertitude sur les amplitudes des fonctions complexes, d'autre part car il faut pouvoir mesurer $\chi_{3,1}(\omega)$ et $\chi_{3,3}(\omega)$ à des valeurs inférieures à leurs maxima.

Il en résulte que la mesure est très sensible au bruit ainsi qu'à toutes les non linéarités du circuit. En effet, une non linéarité se traduit par la génération de signaux à des fréquences multiples de la fréquence d'excitation. Or tout appareil qui mesure ou génère du 1ω , produit aussi des harmoniques à $n\omega$, $n \in N$. Compte tenu des différences d'ordre de grandeur entre le signal linéaire à 1ω et le signal non linéaire à 3ω , ces non linéarités sont très gênantes pour la mesure de $\mathcal{I}(3\omega)$. La mesure de $\mathcal{I}_{nonlin}(1\omega)$ n'est elle pas sensible aux non linéarités du circuit de mesure mais nécessite de savoir éliminer le signal dû à la susceptibilité linéaire.

Conclusion La sensibilité requise est supérieure à la distorsion harmonique typique des appareils d'électronique standards. Dans la section 2.3, nous verrons que cette difficulté a été résolue en utilisant des appareils d'électronique spécifiques et en développant deux techniques de mesures originales. Il s'agit d'une technique de filtre qui utilise un filtre à double T et un seul condensateur et d'un pont de mesure à deux échantillons qui nécessite deux condensateurs d'épaisseurs différentes.

2.2 Dispositif expérimental

Dans la section précédente, le principe de l'expérience permettant de mesurer les susceptibilités diélectriques non linéaires $\chi_{3,1}(\omega)$ et $\chi_{3,3}(\omega)$ a été exposé. Comme nous l'avons vu à la section 2.1.3, les signaux non linéaires induits par ces susceptibilités sont faibles même dans le cas du glycérol qui a une constante diélectrique ϵ assez élevée. Pour amplifier les rapports $\left| \frac{\mathcal{I}(3\omega)}{\mathcal{I}_{lin}(1\omega)} \right|$ et $\left| \frac{\mathcal{I}_{nonlin}(1\omega)}{\mathcal{I}_{lin}(1\omega)} \right|$, il faut augmenter au maximum l'amplitude du champ électrique appliqué. Pour ce faire, nous pouvons accroître l'amplitude de la tension appliquée aux échantillons et/ou diminuer leurs épaisseurs. Dans la section

2.3.1.2, la manière dont la tension appliquée à l'échantillon a été optimisée sera expliquée. Dans cette section, nous expliquons les techniques de fabrication des condensateurs que nous avons développées afin de diminuer leurs épaisseurs. Ensuite, nous expliquerons la procédure de montage des condensateurs dans la cellule. Enfin, le principe de fonctionnement du cryostat que nous avons utilisé sera brièvement décrit et la problématique de la régulation en température sera abordée.

2.2.1 Elaboration des condensateurs de mesure

L'élaboration d'un condensateur de mesure comporte deux étapes. Dans un premier temps, il faut sélectionner un type d'électrode. Dans un second temps, il faut réaliser les espaceurs qui maintiendront séparés les deux électrodes au sein de chaque condensateur. L'épaisseur du condensateur étant donné par celle des espaceurs, nous avons développé des techniques de fabrication permettant d'obtenir des espaceurs de hauteur de plus en plus réduite.

Nous conclurons cette section en présentant les principales caractéristiques des condensateurs utilisés lors des mesures présentées dans ce manuscrit. En première lecture, le lecteur peut donc se rendre directement à la section 2.2.1.3.

2.2.1.1 Choix des électrodes

Le choix des électrodes se fait à partir de différents critères qui portent sur l'état de surface des électrodes et sur leurs caractéristiques thermiques.

Critères de choix Nous avons retenu cinq principaux critères, auquel vient, bien entendu, s'ajouter la nécessité d'une bonne conductivité électrique :

- **Surface très plane** Nous voulions réaliser des condensateurs de quelques dizaines de microns d'épaisseur pour une surface de quelques centimètres carré. Ceci implique que la surface doit être plane à 0.1° près. En effet, si la surface est légèrement courbe, alors il va y avoir une zone où l'épaisseur sera plus faible, le champ ne sera donc plus uniforme dans le diélectrique. Mais surtout, il y a le risque que les électrodes se touchent ou presque. Si elles se touchent vraiment, le condensateur va être en court-circuit et donc inutilisable. Si les électrodes sont très proches, sans se toucher, alors le champ peut devenir tellement fort dans la zone concernée que des effets proches des claquages électriques vont apparaître et risquent alors de se confondre avec les non linéarités que nous voulons étudier.
- **Surface peu rugueuse** Si la rugosité de la surface des électrodes est trop forte, il y aura des irrégularités, voire des pics et deux pics face à face peuvent provoquer un claquage du glycérol et donc induire un court-circuit.
- **Surface inoxydable** Si le métal qui recouvre la surface des électrodes s'oxyde, l'oxyde peut contribuer à former un contact diélectrique-électrode redresseur à la surface des électrodes. Cela va générer des parasites non linéaires qui viendront perturber nos mesures. Enfin, comme la couche d'oxyde est isolante, les ions dissous

dans le glycérol et qui migrent sous l'effet du champ électrique ne pourront plus être neutralisés à la surface des électrodes. Des charges d'espace vont alors apparaître, ce qui va modifier la valeur du champ électrique réellement appliqué au diélectrique.

- **Surface peu déformable** La fabrication des espaceurs ainsi que le montage des condensateurs dans la cellule de mesure impliquent de fréquemment manipuler les électrodes. La surface de ces dernières peut donc subir des chocs. Ces éventuels chocs ne doivent pas entraîner des déformations irréversibles i.e. les matériaux constituant l'électrode doivent avoir des seuils de plasticité suffisamment élevés pour qu'aucune déformation irréversible n'ait lieu en cas de forte contrainte mécanique locale.
- **Bonne conductivité thermique** La susceptibilité diélectrique non linéaire $\chi_{3,3}(\omega)$ induisant des signaux non linéaires faibles, il faut, pour la mesurer, appliquer des champs électriques forts au glycérol. Sous l'effet de ces champs forts, le glycérol va avoir tendance à s'échauffer. Cela va générer un courant à l'harmonique 3 semblable à celui que nous mesurons, confère section 4.2 dans laquelle cet effet est nommé échauffement homogène. Le flux de chaleur résultant est transmis aux électrodes, ce qui induit une nouvelle contribution à l'échauffement homogène. Cette dernière est négligeable si les électrodes ont une bonne conductivité thermique. En effet, dans ce cas, le flux de chaleur est rapidement évacué vers l'enceinte de la cellule.

Comme il est difficile de valider tous ces critères, nous avons été amené à utiliser deux types d'électrodes différentes.

Electrodes sélectionnées Le premier type d'électrode que nous avons utilisé était des cylindres de cuivre de $20mm$ de diamètre. Ces cylindres, qui seront dénommés miroirs dans la suite du texte, ont une face qui se termine par un chanfrein et qui est recouverte par une couche d'or de 150 à $200nm$ d'épaisseur. Le diamètre de la surface utile est de $19mm$. La figure 2.2 représente une vue en coupe d'un miroir et d'un condensateur réalisé à partir de ces miroirs. Des miroirs de $18mm$ de diamètre ont aussi été utilisés. Leur géométrie est similaire à celle des miroirs de $20mm$ de diamètre : le diamètre de la surface utile est de $17mm$. Les miroirs en cuivre sont fabriqués en Allemagne par la firme *KuglerGmbH*, spécialiste de la fabrication de miroirs métalliques pour des applications optiques. Ces miroirs vérifient quatre des cinq critères énoncés : leurs surfaces sont planes avec une précision de quelques centaines de nanomètres ; leur rugosité est inférieure à $100nm$; la surface utile est recouverte d'or et ne peut donc pas s'oxyder ; enfin, le cuivre conduit très bien la chaleur. Par contre, comme nous le verrons dans la section suivante, la surface de ces miroirs s'est révélée facilement déformable. C'est pourquoi un autre type d'électrode a ensuite été utilisé.

Le second type d'électrode choisi était des cylindre d'acier de $20mm$ de diamètre. Leur géométrie est la même que celle des miroirs de cuivre. Il s'agit d'électrodes en acier $440C$. Nous avons choisi cet acier car son seuil de plasticité est beaucoup plus élevé que ceux de l'or et du cuivre. Ces électrodes en acier ont été fabriquées par la société *Opa – Opticad*, qui fabrique des composants optiques sur plan. Les électrodes obtenus ont une planéité et une rugosité aussi bonnes que les miroirs en cuivre. De plus, l'acier $440C$ aura peu tendance à s'oxyder. Par contre, la conductivité thermique κ de cet acier est environ dix fois plus petite que celle du cuivre. La contribution des électrodes à

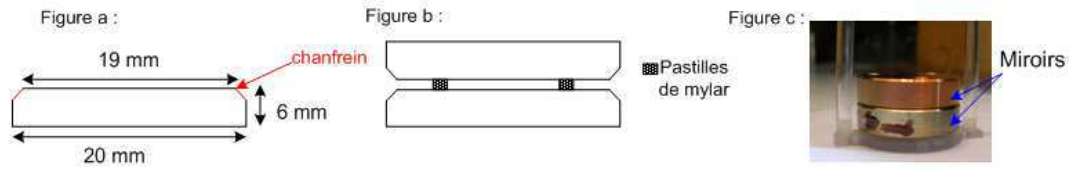


FIGURE 2.2 – **Géométrie des électrodes et des condensateurs.** Figure a : Vue en coupe d'une électrode en cuivre. Le diamètre de la surface utile est de 19mm. Elle est bordée d'un chanfrein. Les électrodes en acier présentent les mêmes caractéristiques. Figure b : Vue en coupe d'un condensateur constitué de deux électrodes cylindriques de cuivre de 20mm de diamètre séparées par des pastilles de mylar. Ces pastilles sont collées sur le miroir inférieur. Figure c : Photographie d'un tel condensateur placé sur son support. Les pastilles de mylar ne sont pas visibles.

l'échauffement homogène étant proportionnelle à $1/\sqrt{\kappa}$, la contribution des électrodes en acier à l'échauffement homogène est 3 à 4 fois plus grande que celle des électrodes en cuivre. Cependant, l'utilisation des électrodes en acier a permis de réaliser des échantillons d'épaisseur inférieure à $10\mu m$. De ce fait, la valeur finie de κ n'augmente que très marginalement l'effet d'échauffement homogène. Soulignons que nous montrerons que cet effet est négligeable devant le signal non linéaire induit par $\chi_{3,3}(\omega)$ (confère section 4.2). Donc, du point de vue thermique, le remplacement du cuivre par l'acier 440C ne présente pas d'inconvénient réel. En revanche, nous verrons que la robustesse de l'acier vis à vis des chocs est un grand avantage.

2.2.1.2 Réalisation des espaceurs

La seconde étape de l'élaboration des condensateurs de mesure consiste à réaliser les espaceurs qui maintiennent séparés les électrodes. Les calculs d'ordre de grandeur du signal mesuré, présentés à la section 2.1.3, montrent qu'une épaisseur de 8 à $10\mu m$ permet d'obtenir des signaux d'amplitudes optimales sans risquer de confiner les molécules, ce qui ferait apparaître de nouveaux phénomènes physiques. La viscosité du diélectrique diminuant quand la température augmente, la difficulté est de maintenir constant l'écart entre les électrodes alors que le liquide va avoir tendance à couler. La technique la plus largement répandue [23, 132] consiste à placer un anneau en téflon entre les électrodes. L'anneau est pressé de façon à maintenir une épaisseur constante. Ce type de système permet de réaliser facilement des condensateurs de $10\mu m$ d'épaisseur. Cependant, le liquide étudié ne peut pas entrer et sortir librement du condensateur, lorsque la température varie, afin d'équilibrer sa pression. Les mesures acquises à des températures différentes ne sont donc pas forcément réalisées à pression constante. Les premiers condensateurs conçus dans mon équipe de recherche avaient pour but de permettre la mesure de $\hat{\chi}_T$ qui est un estimateur indirect du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} . Or, le calcul de N_{corr} à partir de $\hat{\chi}_T$ nécessitant d'être dans un système thermodynamique bien défini, l'équipe de recherche a décidé de travailler à μPT constant. C'est pourquoi les premiers condensateurs que j'ai utilisés permettent au liquide de couler entre les électrodes. Nous verrons qu'il est très difficile d'obtenir des condensateurs de $10\mu m$ d'épaisseur permettant de travailler à pression constante. Pour

cette raison, nous avons finalement fabriqué des condensateurs ayant pour espaceur une couronne de mylar.

Premier génération d'espaceurs : pastilles de mylar Les premières mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ ont été acquises avec des condensateurs de $19.0\mu m$ et $41.0\mu m$ d'épaisseur [122] constitués de deux électrodes de cuivre identiques de $20mm$ de diamètre. Une vue en coupe ainsi qu'une photographie d'un de ces condensateurs sont représentées sur la figure 2.2. Ces condensateurs ont été réalisés dans le cadre de la thèse de C. Crauste-Thibierge. Les espaceurs étaient en mylar, matériau aisé à découper et dont l'épaisseur est facilement contrôlable. Six pastilles de $2mm$ de diamètre et de hauteur bien définie ont été collées sur le miroir inférieur de chaque condensateur avec du vernis *GeneralElectrics*. Les pastilles étaient disposées sur un cercle de $14mm$ de diamètre.

Avantages Cette technique est simple à mettre en oeuvre. De plus, elle est robuste puisque les pastilles n'ont pas tendance à se décoller. Enfin, elle est réversible : le vernis se dissout à l'acétone sans laisser de traces, ce qui rend les miroirs réutilisables.

Inconvénients Malgré l'utilisation d'une colle très fluide et une très grande minutie, des amas de colle se forment. La surface des espaceurs n'est alors plus tout à fait plane, ce qui entraîne des problèmes de stabilité et leurs hauteurs finales sont supérieures à l'épaisseur de mylar de 8 microns environ. Ceci empêche d'obtenir des épaisseurs de l'ordre de $10\mu m$.

Cette technique a donc été abandonnée et une nouvelle permettant de réaliser des espaceurs de hauteur connue au micron près a été développée. Elle consiste à déposer des plots de résine par lithographie UV.

Seconde génération d'espaceurs : plots de résine lithographiés La lithographie UV permet d'obtenir facilement des dépôts de résine photosensible d'épaisseur et de forme bien contrôlées. Toutefois, développer un protocole permettant de réaliser des espaceurs en résine a pris quelques mois. En effet, si la lithographie UV est une technique standard de dépôts de couches minces, ces dépôts se font usuellement sur des wafers de silicium de 50 ou $100mm$ de diamètre et de $0.5mm$ de hauteur. Or, nous voulions réaliser des dépôts de résine sur les électrodes en cuivre. Ces dernières sont plus lourdes et plus épaisses que des wafers de silicium. De ce fait, afin de ne pas endommager le matériel de lithographie UV, nous avons développé un outillage adapté. Nous avons ainsi fabriqué un support surbaissé (en forme de marche d'escalier) pour l'aligneur de masque et des supports pour pouvoir manipuler plus facilement les électrodes. Après avoir exposé le protocole de lithographie utilisé pour réaliser les espaceurs, nous expliquerons les principales difficultés rencontrées et les solutions apportées.

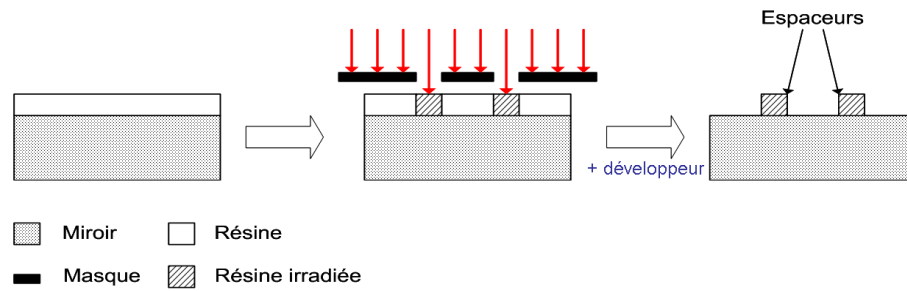


FIGURE 2.3 – **Protocole de lithographie standard.** La première étape consiste à déposer une couche de résine photosensible sur la surface d'un miroir. Ensuite un masque est positionné au-dessus du miroir. Le tout est soumis à un flux de rayons ultraviolets. Le masque est constitué d'une plaque de verre sur laquelle est déposée une fine couche de chrome. La couche de chrome est absente aux emplacements voulus pour les espaceurs car la résine choisie est dite négative, c'est à dire que ce sont les parties insolées qui vont réticuler et subsister après le passage dans le développeur. La dernière étape consiste à dissoudre la résine non irradiée dans un bain de développeur. Nous obtenons alors des cylindres de résine irradiée nommés plots dans la suite.

Protocole de lithographie Le protocole de lithographie est schématisé sur la figure 2.3. Il a été développé et utilisé dans la salle blanche du S.P.E.C.. Nous utilisons une résine dite négative qui a la particularité de se réticuler si elle est exposée à un flux de rayons ultraviolets. Il s'agit de la résine *SU8-2005*, développée par *MicroChem*, qui est conçue pour donner des épaisseurs entre 4 et $8\mu\text{m}$ environ. Le protocole de lithographie comprend trois étapes principales :

1. Une couche de résine est déposée sur une électrode de cuivre. L'épaisseur de la résine est contrôlée par centrifugation : plus la rotation imposée est rapide, plus la couche de résine obtenue est mince. Pour améliorer l'adhérence de la résine sur le miroir, un promoteur d'adhésion est utilisé. Il s'agit de l'*AP3000* produit par *DowChemicals*.
2. La résine est insolée. Cette étape se fait dans un appareil nommé aligneur de masque. Le contrôle de la localisation de l'irradiation se fait grâce à un masque, qui ne permet le passage des UV qu'en certains endroits. Le masque est constitué d'un dépôt de chrome de quelques centaines de nanomètre d'épaisseur sur une plaque de verre. La couche de chrome est absente aux emplacements voulus pour les espaceurs.
3. Le miroir recouvert de résine est plongé dans un bain de développeur, produit qui dissout la résine non irradiée. Le développeur utilisé se nomme *SU8 developer*, il est fabriqué par *MicroChem*. Nous obtenons alors des cylindres de résine irradiée nommés plots dans la suite.

L'épaisseur, la régularité et la planéité des plots sont vérifiés au profilomètre. Si leurs surfaces sont suffisamment planes, ces plots pourront servir d'espaceurs. La résine est alors recuite à 170°C . Celà la rend non soluble dans le glycérol, au contraire des résines positives d'emploi plus courant. En effet, des essais ont montré que des plots de *SU8-2005* déposés sur un wafer de silicium n'avaient pas varié en épaisseur après deux mois d'immersion dans le glycérol à 300K . Enfin, les électrodes subissent un passage sous

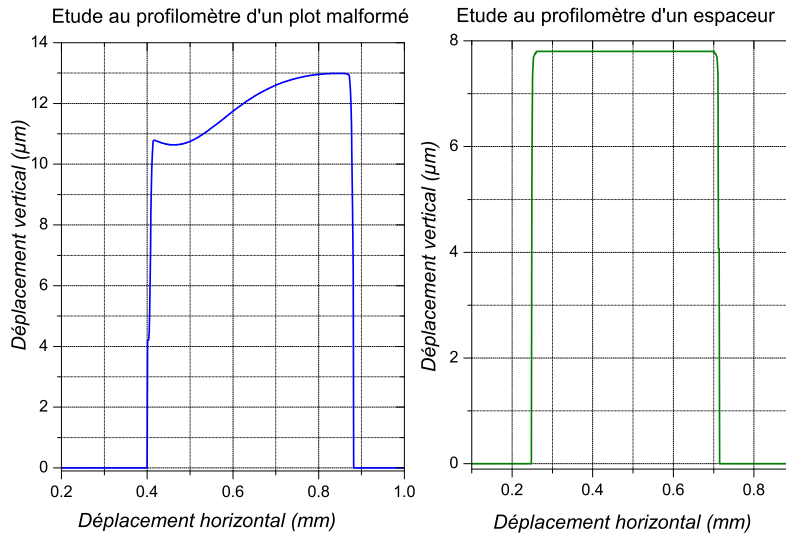


FIGURE 2.4 – **Etude au profilomètre d'un plot malformé et d'un espaceur.** Graphe de gauche : Coupe d'un plot de hauteur non constante situé sur un diamètre de 17mm. Si ce plot n'est pas utilisable en tant qu'espaceur, c'est parce que près du bord du miroir, l'épaisseur de la résine n'est pas homogène. Graphe de droite : Coupe d'un plot ayant une surface très plane. Ce plot peut jouer le rôle d'espaceur. Il mesure 7.8 μ m et est situé sur un diamètre de 16.5mm.

plasma d'ions afin d'éliminer d'éventuels résidus de résine. Cela abaisse la hauteur des espaceurs de 100 à 300nm environ.

Remarquons que si nous voulons obtenir des épaisseurs supérieures à 8 μ m, il faut réitérer le processus. L'étape d'insolation aux UV est alors particulièrement délicate puisqu'il faut superposer la deuxième couche de plots le mieux possible sur la première.

Difficultés rencontrées et solutions apportées Lors de la réalisation des espaceurs en résine, nous nous sommes heurtés à deux principales difficultés. La première consiste à déterminer le diamètre du cercle sur lequel les plots doivent être disposés. En effet, si le diamètre du cercle est trop petit, les miroirs risquent de basculer lors d'un cyclage thermique (montée en température de $T \approx T_g$ à $T = 300K$ puis redescende à $T \approx T_g$) or ces cyclages thermiques sont nécessaires pour éviter que le glycérol ne cristallise (confère section 2.4.1). D'autre part, si le diamètre du cercle est trop grand, les plots obtenus ne sont pas plats car près du bord du miroir l'épaisseur de la résine n'est pas homogène. Cette dernière oscille entre 6 et 18 μ m pour un diamètre compris entre 17 et 19mm. Le graphe de gauche de la figure 2.4 représente un plot ne pouvant pas être utilisé comme espaceur car sa surface n'est pas plane. Le meilleur compromis est de réaliser des plots de 0.5mm de diamètre, disposés sur un cercle de 16.5mm de diamètre. Le graphe de droite de la figure 2.4 représente la coupe réalisée au profilomètre d'un des plots ainsi obtenu.

Après avoir résolu cette première difficulté, nous en avons découvert une seconde. Cette nouvelle difficulté a rendu inutilisable le compromis trouvé. Cette seconde difficulté

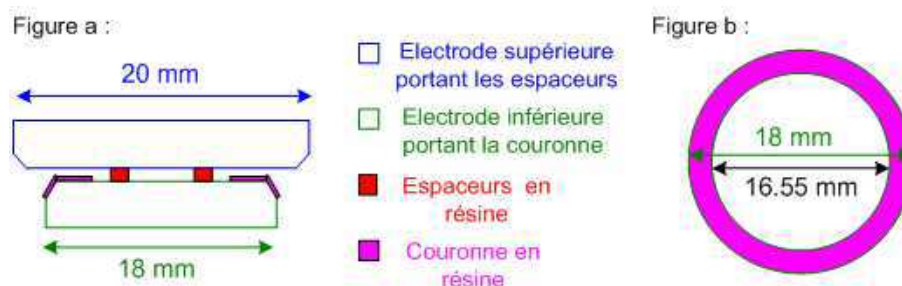


FIGURE 2.5 – **Nouvelle géométrie des condensateurs.** Figure a : Vue en coupe d'un condensateur utilisant deux électrodes de cuivre de diamètres différents. Le miroir supérieur, de 20 mm de diamètre porte les espaceurs. Le miroir inférieur a pour diamètre 18 mm. Son chanfrein est recouvert d'une couronne de résine dont l'épaisseur est inférieure à celle des espaceurs, permettant ainsi au glycérol de couler hors du condensateur. Figure b : Vue de dessus du miroir inférieur recouvert d'une couronne de résine de 16.55 mm de diamètre intérieur.

provient du fait que le cuivre et l'or ont des seuils de plasticité faibles. Ainsi, nous avons remarqué que des amas de cuivre et d'or de plus de $5\mu\text{m}$ de hauteur et de quelques microns de longueur pouvaient se former à la limite du chanfrein. Des chocs ou de trop fortes pressions sont à l'origine de ces mouvements de matière. Ils peuvent se produire lorsque l'on saisit latéralement le miroir avec des pinces et/ou lorsque l'on plaque le miroir enrésiné sur le masque de chrome. Même si l'apparition de ces défauts de surface conducteurs n'est pas systématique, elle rend une étude au profilomètre des bords du miroir indispensable à la fin du protocole de lithographie. Or, une telle étude est longue et nous ne pouvons pas être sûr que les surfaces des électrodes ne vont pas subir des chocs lors du montage des condensateurs dans la cellule de mesure. Ces défauts conducteurs pouvant entraîner des phénomènes de claquage et des court-circuits, il faut donc s'en affranchir. Pour ce faire, nous avons décidé d'utiliser deux électrodes de tailles différentes pour réaliser un condensateur. Une vue en coupe d'un tel condensateur est représenté sur la figure 2.5. Le miroir inférieur a pour diamètre 18 mm et le miroir supérieur a pour diamètre 20 mm. Le miroir supérieur porte les espaceurs. Le chanfrein du miroir inférieur est recouvert d'une couronne de résine dont l'épaisseur est inférieure à celle des espaceurs, permettant ainsi au glycérol de couler hors du condensateur. Une vue de dessus du miroir inférieur est représentée sur la figure 2.5. La couronne a pour diamètre intérieur 16.55 mm. Sa hauteur moyenne est constante car elle a été obtenue en diluant la résine SU8 – 2005, ce qui a eu pour effet de diminuer l'épaisseur maximale et de rendre les effets de bords négligeables. La présence de cette couronne diminue la surface du condensateur. En effet, le calcul du champ réellement appliqué au glycérol dans la zone de la couronne montre qu'il est négligeable. En utilisant cette nouvelle géométrie, nous avons pu réaliser des condensateurs de 12.05 et 26.13 μm d'épaisseur. Les couronnes de résine font respectivement 3.5 et 6 μm de hauteur. Les neuf espaceurs ont 1 mm de diamètre et sont disposés sur un cercle qui a pour diamètre 14 mm.

Conclusion L'abandon de l'utilisation des pastilles de mylar au profit de la réalisation des espaceurs par lithographie UV, a permis de diviser par 1.6 l'épaisseur du condensateur le plus fin. Les signaux non linéaires mesurés via la technique du pont de

mesure à deux échantillons étant proportionnel à $\frac{1}{e_{fin}^3}$ (cf section 2.3.2.3), leurs amplitudes ont été multipliées par 4. Cela a permis de réaliser une étude fine de la dépendance en fréquence de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ à différentes températures. Remarquons toutefois que la réalisation de ces nouveaux condensateurs a été très longue. Elle aurait pu être facilitée par l'utilisation d'électrodes en acier 440C, malheureusement nous avons reçu ces dernières un peu trop tardivement ! En utilisant ces électrodes, il devrait être possible de réaliser facilement des condensateurs de 8 à $10\mu m$ d'épaisseur en utilisant la technique de lithographie UV. Cependant, il faudrait adapter le protocole expérimental : le promoteur d'adhésion ainsi que les temps et les températures de recuits doivent être modifiés. Etant donné que cela peut s'avérer long, nous avons préféré développer une technique plus simple à mettre en place.

Troisième génération d'espaceurs : couronnes de mylar Afin de rendre possible les mesures de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et $\chi_{3,3}(\omega, T)$ à $T < T_g$, nous avons encore diminué l'épaisseur du condensateur le plus fin. Pour ce faire, nous avons utilisé les électrodes en acier 440C de $20mm$ de diamètre et développé une nouvelle technique de fabrication des espaceurs. Cette technique est proche de celle permettant d'obtenir des espaceurs en pastille de mylar. Nous avons fabriqué des couronnes de mylar à partir de feuilles commerciales de mylar d'épaisseur annoncée. Ces couronnes de $17mm$ de diamètre intérieur sont ensuite déposées entre les électrodes inférieures et supérieures des condensateurs. L'application d'un poids de $1.3Kg$ (via un ressort) permet de garantir que l'épaisseur reste constante lors des cyclages thermiques.

Cette technique, simple à mettre en œuvre, est analogue à celle couramment utilisée par Lunkenheimer [23] et Richert [132]. Comme elle ne nécessite pas l'utilisation de colle, les épaisseurs des condensateurs obtenus sont celles des feuilles de mylar dans lesquelles les couronnes ont été découpées. Ainsi, nous avons obtenus des condensateurs de 8.25 et $26.90\mu m$ d'épaisseur. Remarquons que les mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ acquises avec ces condensateurs sont en accord avec celles réalisées avec les condensateurs ayant pour espaceurs des pastilles de mylar ou des plots de résine (confère section 3.1.3.2). Cela montre que la mesure de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ sur le glycérol ne dépend pas de l'ensemble thermodynamique considéré ; bien qu'attendu, ce résultat physique atteste de la robustesse de notre étude des susceptibilités non linéaires.

2.2.1.3 Bilan

Diminuer l'épaisseur des condensateurs s'est révélée être une tâche difficile. C'est pourquoi cette diminution a été progressive.

Condensateurs élaborés Les mesures présentées dans ce manuscrit ont été réalisées sur trois types de condensateurs différents. A chaque type de condensateur, nous associons une série de mesures. La première série de mesures a été acquise avec des condensateurs de 19.0 et $41.0\mu m$ d'épaisseur constitués de miroirs de cuivre séparés par des pastilles de mylar. La seconde série de mesures a utilisé des condensateurs de 12.05

et $26.13\mu m$ d'épaisseur formés de miroirs de cuivre maintenus espacés par des plots de résine lithographiés. La troisième et dernière série de mesures a été réalisée avec des condensateurs de 8.25 et $26.90\mu m$ d'épaisseur ayant des électrodes en acier 440C et pour espaceurs des couronnes de mylar. La manière dont ces épaisseurs ont été déterminées est explicitée dans la section 3.1.3.2.

Le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques des trois couples de condensateurs utilisés :

Type d'espaceur	e_{fin}	$r_e = \frac{e_{\text{épais}}}{e_{fin}}$	$S_{\text{condensateur}}$	$r_s = \frac{S_{\text{espaceurs}}}{S_{\text{condensateur}}}$
Pastilles de mylar	$19.0\mu m$	2.16	$264.0mm^2$	0.07
Plots de résine	$12.05\mu m$	2.17	$209.0mm^2$	0.03
Couronne de mylar	$8.25\mu m$	3.26	$226.98mm^2$	Non pertinent

e_{fin} est l'épaisseur du condensateur le plus fin. Nous avons réussi à la diviser par 2.3, ce qui eu pour effet d'augmenter les amplitudes des signaux non linéaires d'un facteur 12.2. r_e donne le rapport entre les épaisseurs des deux condensateurs utilisés lors d'une série de mesures. Remarquons que dans le cas du pont de mesure à deux échantillons, l'amplitude des signaux non linéaires est proportionnelle à $\frac{1}{e_{fin}^3} \left(1 - \left(\frac{e_{fin}}{e_{\text{épais}}} \right)^2 \right)$ (confère section 2.3.2.3). De ce fait, accroître le rapport $r_e = \frac{e_{\text{épais}}}{e_{fin}}$ permet aussi d'amplifier le module des signaux mesurés. L'augmentation de r_e lors de la troisième série de mesures a permis de multiplier par 1.15 ce module.

La surface des électrodes au contact avec le diélectrique est ici nommée $S_{\text{condensateur}}$. Rappelons, que l'amplitude des signaux non linéaires est aussi proportionnelle à $S_{\text{condensateur}}$. Toutefois, comme il est difficile de fabriquer des électrodes de grand diamètre ayant une bonne planéité, nous n'avons pas pu jouer sur ce paramètre. Soulignons que si entre les deux premières séries de mesures la surface du condensateur a diminué d'environ 26%, l'épaisseur du condensateur fin a été divisée par 1.6, ce qui a augmenté d'un facteur 4 l'amplitude des signaux mesurés. La dernière colonne du tableau ci-dessus donne le rapport r_s entre la surface des espaceurs et celle du condensateur. Remarquons que la surface des espaceurs occupe une faible fraction de la surface des électrodes.

Autre technique envisagée Pour réaliser des condensateurs ayant une épaisseur de l'ordre de 8 à $10\mu m$, la technique la plus efficace consiste à utiliser des couronnes de mylar d'épaisseur contrôlée et des électrodes en acier 440C. Cependant, la mesure de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ sur des systèmes ayant des constantes diélectriques faibles nécessite de diminuer encore plus l'épaisseur des condensateurs. Une autre technique est donc en cours de développement. Elle consiste à graver sur un substrat isolant une structure conductrice constituée de deux peignes face à face dont les dents s'intercalent. Ce type de structure est nommée peigne interdigité. Ces peignes sont réalisés par lithographie UV. Ils ont donc des dimensions facilement contrôlables et la distance entre deux dents peut être de quelques microns. Or, cette distance joue le même rôle que l'épaisseur du condensateur dans les équations donnant l'amplitude du signal mesuré. De tels peignes ont été réalisés par A. Raihane et leur utilisation pour la mesure de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ sur des polymères est envisagée.

2.2.2 Montage des condensateurs dans la cellule de mesure

La cellule de mesure que j'ai utilisée a été conçue durant la thèse de C. Crauste-Thibierge. Je ne donnerai donc pas de détails sur sa conception. La figure 2.6 présente une vue en coupe de cette cellule de mesure. Elle contient le couple de condensateurs nécessaire à la mesure de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ en utilisant la technique du pont de mesure à deux échantillons. Les photographies présentées sur la figure 2.7 montrent l'intérieur de la cellule, avec les condensateurs mais sans le glycérol. Nous allons maintenant détailler la procédure de montage des condensateurs dans la cellule de mesure.

Procédure de montage La mise en place des condensateurs dans la cellule de mesure est une opération délicate. Elle doit avoir lieu en salle blanche afin d'éviter le dépôt de poussières sur les électrodes. En effet, la présence de poussières pourrait induire un court-circuit : des poussières conductrices provoqueraient le claquage du glycérol à champ fort tandis que de grosses poussières isolantes feraient basculer l'électrode supérieure de manière à ce qu'elle touche l'électrode inférieure. De plus, le montage des condensateurs dans la cellule de mesure doit se faire rapidement, de façon à ce que le glycérol reste le moins de temps possible en contact avec l'air ambiant. Ce montage, qui nécessite une vingtaine de minutes, comporte cinq étapes :

1. La cellule de mesure et les électrodes sont méticuleusement nettoyées.
2. Les électrodes inférieures sont déposées dans la cellule puis immergées dans du glycérol préalablement chauffé à $30^\circ C$ afin que sa viscosité soit faible.
3. Les électrodes supérieures sont mouillées de glycérol pour éviter la formation de bulles d'air. Elles sont ensuite guidées entre des colonnettes afin qu'elles rentrent doucement en contact avec les espaceurs ou que les espaceurs qu'elles portent touchent les électrodes inférieures.
4. Les fils de mesure sont reliés aux connecteurs. Les supports isolants permettant un appui homogène au centre des condensateurs sont mis en place. Ensuite, des ressorts sont placés sur ces supports puis la cellule de mesure est refermée avec un joint d'indium. Les ressorts sont comprimés d'environ $1mm$ par le couvercle de la cellule, ce qui revient à appliquer un poids de $1.3Kg$. Les colonnettes et les ressorts permettent de maintenir les condensateurs. En l'absence des ressorts, des problèmes de court-circuit ont été constatés lors de cyclages thermiques.
5. Nous appliquons deux bars de pression d'argon puis le tuyau qui a permis de remplir d'argon la cellule est scellé. De cette façon, lorsque la température de la cellule va diminuer, la pression intérieure restera d'au moins un bar puisque la température restera toujours au-dessus de $150K$. Cela évite la formation de bulles entre les électrodes par relargage des gaz dissous dans le glycérol.

Remarques Cette procédure de montage s'adapte facilement aux différents types de condensateurs utilisés :

- Dans le cas où les condensateurs sont formés de deux électrodes de diamètres différents, l'électrode inférieure, qui est celle dont le diamètre est le plus petit, est maintenue en place par l'ajout de surcolonnettes. Ces surcolonnettes amovibles sont des cylindres creux qui s'emboîtent sur les colonnettes.

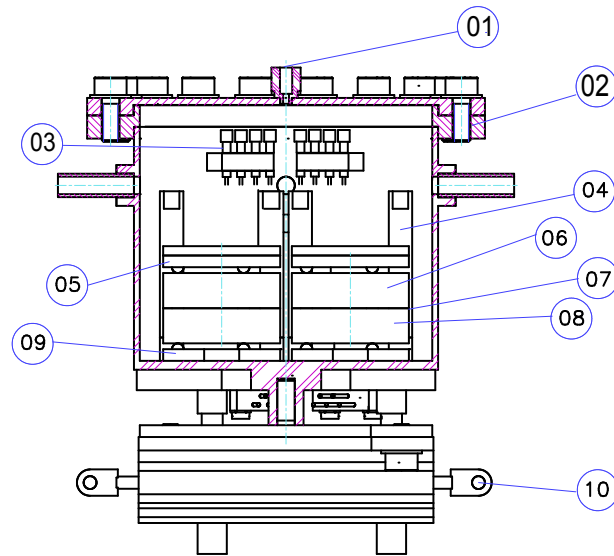


FIGURE 2.6 – **Vue en coupe de la cellule de mesure.** En 1 : tuyau permettant de remplir d'argon la cellule. En 2 : couvercle de la cellule. En 3 : connecteurs pour les fils de mesure. En 4 : colonnette permettant de maintenir les électrodes. En 5 : support isolant permettant un appui homogène au centre du condensateur. En 6 : électrode supérieure. En 7 : intervalle entre les électrodes. En 8 : électrode inférieure. En 9 : support en plastique permettant d'isoler les condensateurs de la cellule. En 10 : résistance de chauffage. Son rôle est explicité à la section 2.2.3.2. Par souci de clarté, les ressorts permettant d'appliquer un poids d'environ 1.3Kg ne sont pas représentés. Le glycérol remplit les deux tiers inférieurs de la cellule.

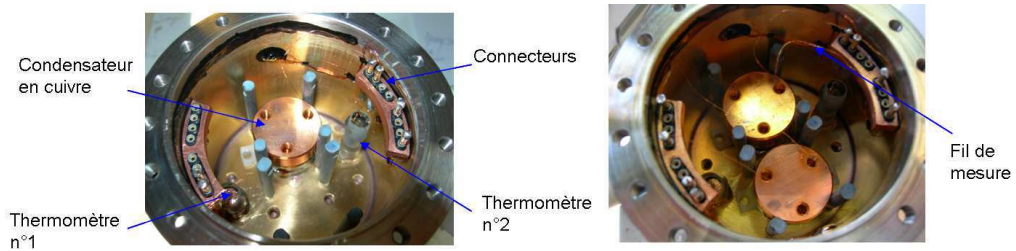


FIGURE 2.7 – **Intérieur de la cellule de mesure.** Sur la photographie de gauche, la cellule de mesure contient un seul condensateur. Le rôle des thermomètres est expliqué à la section 2.2.3.2. Sur la photographie de droite, les deux condensateurs sont présents mais le glycérol a été volontairement omis. Les fils de mesure sont reliés au connecteur.

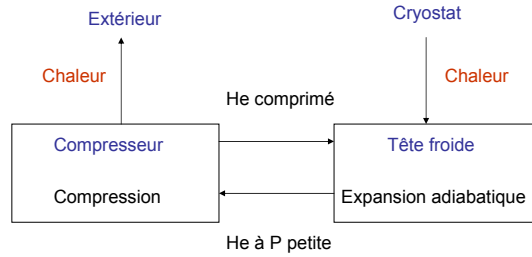


FIGURE 2.8 – **Principe de fonctionnement du cryogénérateur.** Le système est basé sur un cycle fermé d’expansion/compression de l’hélium [133]. Ce système comporte deux principaux composants : la tête froide qui est située à l’intérieur du cryostat et le compresseur. Ils échangent respectivement de la chaleur avec le cryostat et l’environnement extérieur.

- Lorsque le rôle d’espaceur est tenue par une couronne de mylar, le montage est plus difficile. En effet, ces couronnes ont tendance à se froisser au contact du glycérol. De ce fait, au cours de la seconde étape, ces couronnes sont déposées sur les électrodes inférieures et quelques gouttes de glycérol seulement sont posées sur la surface du condensateur. La cellule n’est remplie au deux tiers de glycérol qu’au début de la quatrième étape.

2.2.3 Une expérience à basse température

Nous avons détaillé les caractéristiques des condensateurs utilisés pour nos mesures et décrit la procédure de montage de ces condensateurs dans la cellule de mesure. Nous allons maintenant nous intéresser au cryostat dans lequel la cellule de mesure va prendre place. Ensuite, nous verrons comment la température du glycérol est régulée. Ce dernier point est crucial car le temps de relaxation du glycérol varie fortement dans la gamme de température où nos mesures ont été réalisées (confère section 5.2.1).

2.2.3.1 Principe de fonctionnement du cryostat

Le cryostat utilisé contient un cryogénérateur et permet de descendre jusqu’à $10K$ environ sans apport d’hélium liquide. Il s’agit du modèle *APD204SL* fabriqué par *Shi – Apd Cryogenics*. Le système est basé sur un cycle fermé d’expansion/compression de l’hélium [133]. Ce cycle de Stirling est schématisé sur la figure 2.8. Le compresseur comprime l’hélium. Ceci nécessite de le refroidir, la chaleur dissipée est évacuée vers l’extérieur. L’hélium comprimé est ensuite envoyé dans la tête froide. L’hélium y subit une expansion adiabatique. La chaleur nécessaire est prélevée au cryostat ce qui permet de le refroidir. L’hélium à basse pression ainsi produit retourne ensuite au compresseur. La tête froide est située à l’intérieur du cryostat et le compresseur est placé dans une pièce adjacente à celle du cryostat à cause du bruit important qu’il génère.

L’intérieur du cryostat est représenté sur la figure 2.9. Il comporte un point froid qui lors de nos expériences est à $25K$ et un point chaud régulé en température. C’est sur ce point chaud qu’est placée la cellule de mesure. De nombreux câbles de mesure sont

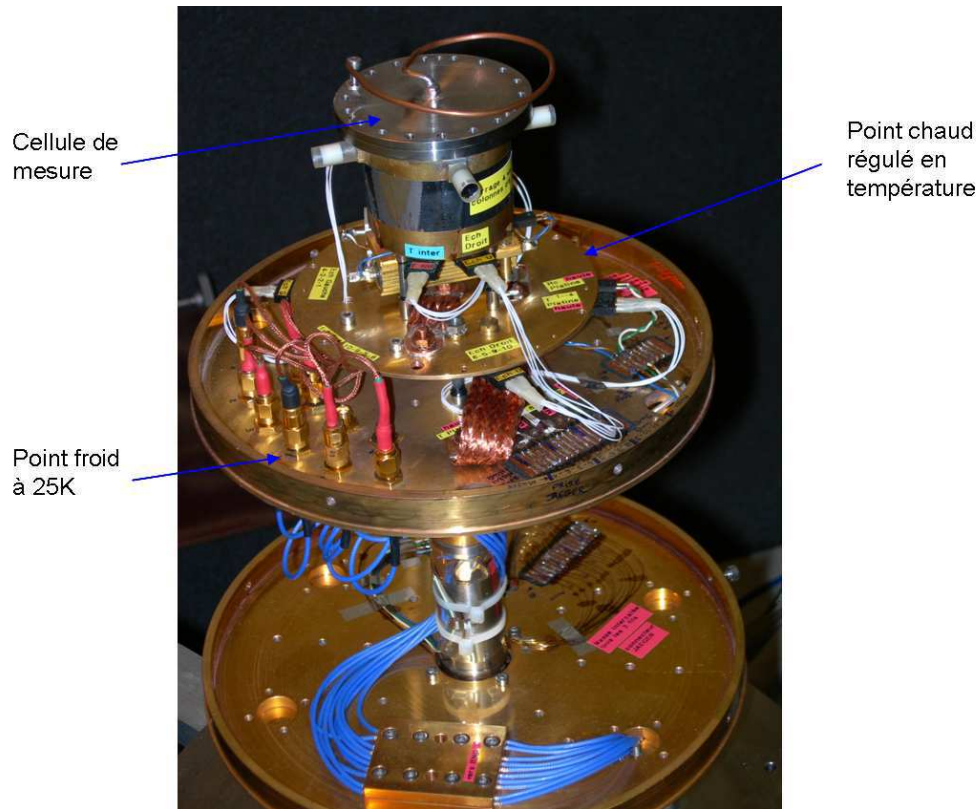


FIGURE 2.9 – *Intérieur du cryostat.* Le cryostat comporte un point froid à 25K et un point chaud régulé en température sur lequel est fixée la cellule de mesure.

visibles sur la figure 2.9. Il y a deux séries de câbles dans le cryostat : ceux qui concernent la régulation en température et ceux dont on se sert pour la mesure diélectrique i.e. ceux qui sont reliés aux électrodes des condensateurs. Ces deux séries de câbles sont thermalisées à chacun des étages du cryostat afin qu'elles ne véhiculent pas trop de pertes thermiques vers la cellule de mesure. De plus, les signaux des mesures diélectriques circulent dans des câbles coaxiaux. Ceux-ci permettent de protéger nos mesures du bruit électromagnétique ambiant.

2.2.3.2 Régulation en température

La température étant le paramètre expérimental auquel le liquide surfondu est le plus sensible, il est crucial que sa régulation dans la cellule de mesure soit aussi fine et précise que possible.

Boucle de mesure/régulation de la température : Principe La cellule de mesure comporte deux thermomètres *Cernox* 1070 (confère figure 2.7). Le thermomètre n°1 baigne dans le glycérol entre les deux échantillons. Le thermomètre n°2 est placé dans le glycérol à l'aplomb de la résistance de chauffage qui est placée sous la cellule de mesure

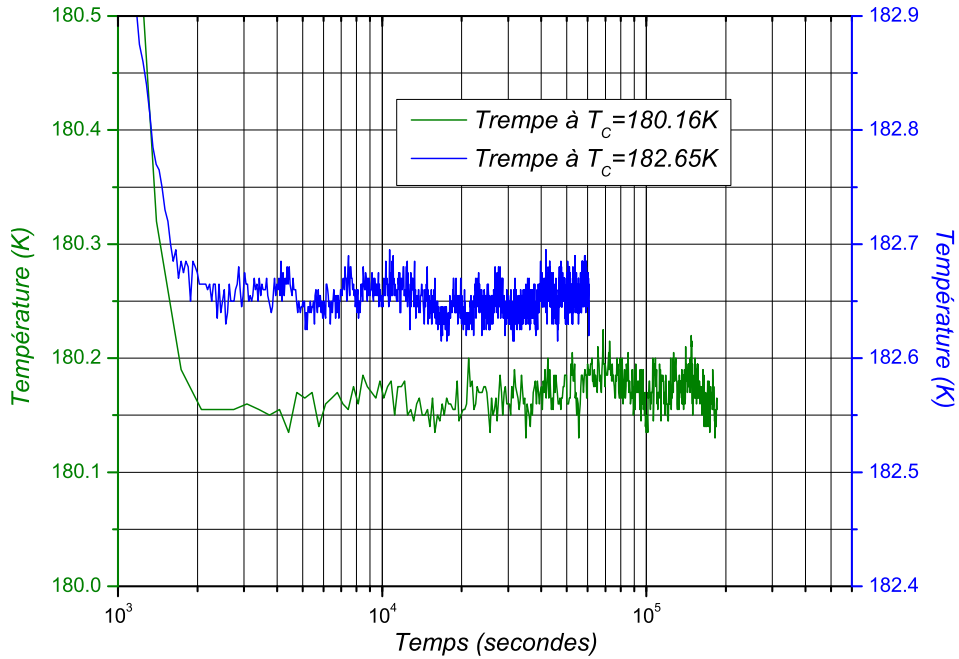


FIGURE 2.10 – **Profils de température.** Lors de trempes des échantillons de $T_{initial} = 196K$ à $T_{final} = T_c$, la température se stabilise à $\pm 0.03K$ en 2000s. La vitesse de trempe est de $0.5K.min^{-1}$.

comme l'illustre la figure 2.6. Ces deux thermomètres constituent avec la résistance de chauffage la boucle principale de mesure/régulation de la température.

La régulation de la température est assurée par un contrôleur de température. Il s'agit du *Temperature Controler 331* fabriqué par la firme *Lake – Shore*. Nous imposons la température de consigne T_c et le contrôleur de température ajuste lui-même la puissance envoyée dans la résistance de chauffage en fonction de la température mesurée par le thermomètre n°2 et de la température de consigne. La température du glycérol contenu dans nos condensateurs est donnée par le thermomètre n°1. L'utilisation de ce thermomètre pour réguler la température n'est pas recommandée : ce thermomètre étant situé plus loin de la résistance de chauffage que le thermomètre n°2, son utilisation induit une stabilisation beaucoup plus lente de la température.

Si le temps de stabilisation de la température est important, la vitesse de trempe l'est aussi. La vitesse de trempe dépend des paramètres utilisés pour réguler la température et de l'inertie thermique de la cellule de mesure. Cette dernière dépend entre autres de la valeur de l'impédance thermique utilisée. Notons que notre cellule de mesure a été conçue pour posséder une inertie thermique faible [121].

Résultats obtenus La figure 2.10 représente l'évolution de la température en fonction du temps lors de trempes des échantillons de $T_{initial} = 196K$ à $T_{final} = T_c$. La vitesse

de trempe est d'environ $0.5K.min^{-1}$. La température est stable au bout de 2000s. Aucun undershoot n'est observé. Pour $T_c = 180.16K$, $T_{moyen} = 180.17 \pm 0.03K$ et pour $T_c = 182.65K$, $T_{moyen} = 182.66 \pm 0.03K$. Comme le montre la figure 2.10, la stabilité à long terme de la température (sur 55h) est aussi bonne que celle à l'échelle de quelques secondes. Enfin, notons que pour une température de consigne donnée, différentes trempes aboutissent à des températures moyennes identiques à $0.1K$ près. Cette marge de $0.1K$ provient de la lente dégradation du vide à l'intérieur de l'enceinte du cryostat (entre deux repompages mensuels) qui a pour effet de changer très légèrement les échanges thermiques entre la cellule de mesure et son environnement.

Nous parvenons donc à réguler la température à mieux que $100mK$ près, tout comme Leheny [6], Lunkenheimer [62] et tant d'autres expérimentateurs. De plus, notre vitesse de trempe est proche de celles de la littérature. En effet, ces dernières varient entre $1K.min^{-1}$ et $3K.min^{-1}$ selon les auteurs [6, 60, 62].

2.3 Electronique de mesure

Cette section est consacrée à la description de l'électronique de mesure. Dans un premier temps, les principaux appareils utilisés sont présentés et leurs non-linéarités sont étudiées. Dans un second temps, nous nous intéressons aux circuits de mesure développés pour mesurer les susceptibilités non linéaires en s'affranchissant des signaux parasites dus aux appareils de mesure.

2.3.1 Non-linéarités des appareils de mesure

La sensibilité requise pour la mesure de $\chi_{3,1}(\omega)$ et $\chi_{3,3}(\omega)$ est de 10^{-7} (confère section 2.1.3). Cette dernière est supérieure à la distorsion harmonique typique des appareils d'électronique standards. C'est pourquoi, nous avons cherché des appareils ayant des distorsions harmoniques totales faibles. Notons que la distorsion harmonique totale est donnée par la somme des contributions des harmoniques à $n \geq 2$ divisée par l'amplitude du fondamental. De plus, nous verrons que les non linéarités des appareils choisis ont été soigneusement étudiées. Nous avons principalement utilisés trois types d'appareils : une détection synchrone, une source de tension et des amplificateurs de tension.

Soulignons qu'à partir de cette section, toutes les tensions et amplitudes de courant sont données en valeurs efficaces (*rms*).

2.3.1.1 Détection synchrone

L'appareil permettant de réaliser les mesures est une détection synchrone commerciale standard. Il s'agit du modèle *SR830* de *Stanford Research Systems*. Elle a une impédance d'entrée de $10M\Omega$ en parallèle avec $25pF$. Cet appareil est « très » non linéaire et fournit donc un signal $\delta V_{ampli,3\omega}$ à 3ω non négligeable lorsqu'une tension à 1ω

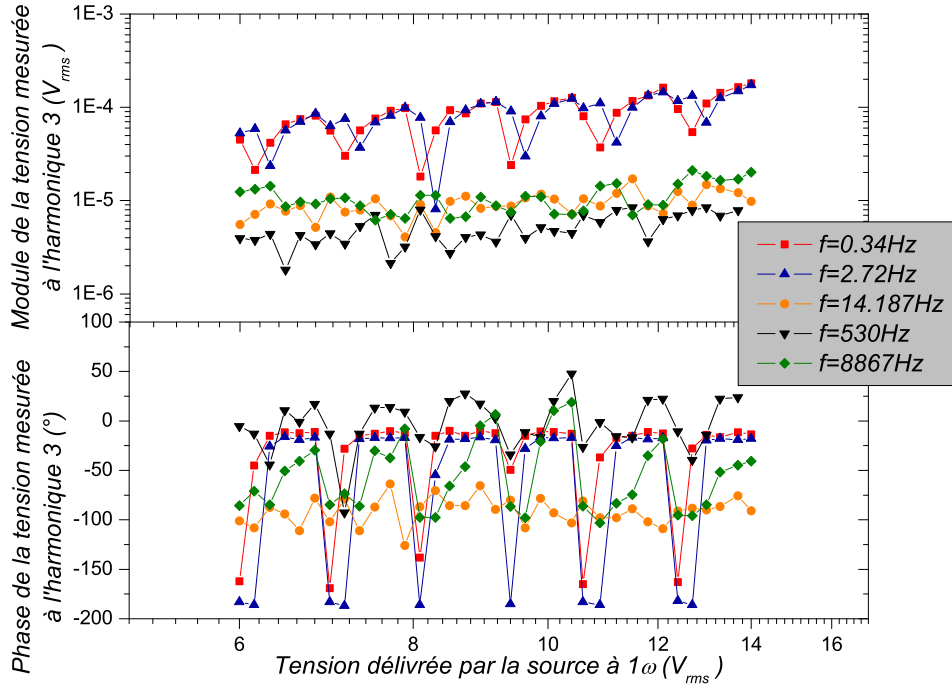


FIGURE 2.11 – *Etude des non linéarités de la source de tension DS360. Module et phase de la tension mesurée à l'harmonique trois en fonction de la tension délivrée par la source à 1ω pour cinq fréquences différentes. Les symboles sont communs aux deux graphes. La tension spurieuse augmente lorsque la fréquence diminue. Le rapport $\left| \frac{V_{3\omega}}{V_{1\omega}} \right|$ de la source DS360 est compris entre 2×10^{-5} et 1×10^{-7} selon la fréquence.*

est appliquée à ses bornes. D'après [120], les non linéarités de l'amplificateur d'entrée de cette détection synchrone sont telles que la tension engendrée à 3ω lors de la mesure d'une tension à 1ω masque totalement le signal induit par $\chi_{3,3}(\omega)$. En effet, $\delta V_{\text{ampli},3\omega}$ est de l'ordre de 100nV pour une tension d'entrée de 2mV à 1ω . De plus, $\delta V_{\text{ampli},3\omega}$ est proportionnelle à la tension d'entrée au cube. C'est pourquoi pour mesurer le signal induit par $\chi_{3,3}(\omega)$, il est primordial de supprimer la composante à 1ω du signal avant l'entrée de ce dernier dans la détection synchrone. Pour ce faire, des techniques de filtre et de pont ont été développées (confère section 2.3.2).

2.3.1.2 Source de tension et amplificateurs

Source de tension Afin d'obtenir des mesures précises, il faut utiliser une source de tension ayant une faible distorsion harmonique totale. En effet, si la source délivrait une forte tension $\delta V_{s,3\omega}$ à 3ω lorsqu'elle génère une tension à 1ω , il apparaîtrait par simple linéarité une réponse à 3ω qui viendrait s'ajouter au signal physique que nous souhaitons mesurer. La source de tension utilisée a été fabriquée par *Stanford Research Systems*.

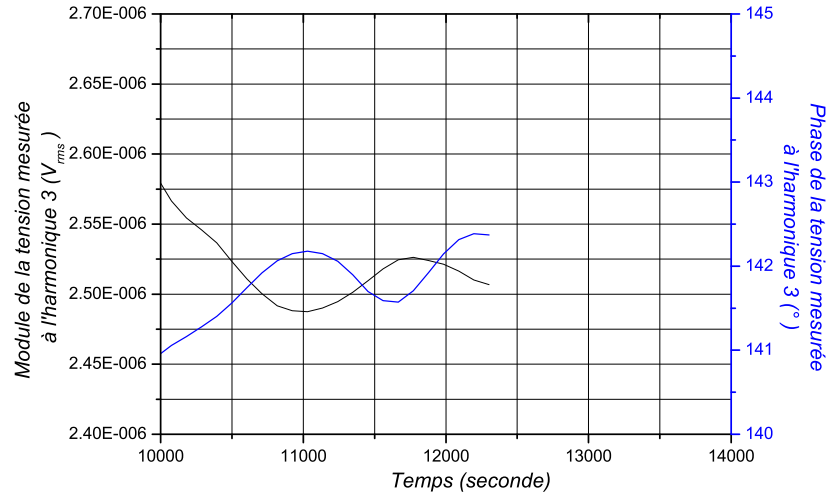


FIGURE 2.12 – **Etude des non linéarités de la source de tension DS360.** Module et phase du spurious source en fonction du temps pour $f = 12mHz$ et $V_s(1\omega) = 27V$. Les valeurs moyennes du module et de la phase valent respectivement $2.52 \pm 0.03 \times 10^{-6}V$ et $141.8 \pm 0.7^\circ$.

Il s'agit du modèle DS360. La gamme de fréquence accessible s'étend de $0.01Hz$ à $200kHz$.

L'étude des harmoniques générés par une source peut être réalisée par deux techniques différentes. La première nécessite un pont à deux sources et la seconde un filtre en double T [120]. Nous allons brièvement présenter quelques résultats obtenus avec le filtre en double T. Le montage utilisé sera décrit à la section 2.3.2.2. Le filtre en double T est un filtre réjecteur de fréquence. Placé à l'entrée de la détection synchrone, il permet d'empêcher le passage de la tension à la fréquence 1ω afin de mesurer seulement la tension délivrée par la source DS360 à 3ω lorsqu'elle génère une tension à 1ω (confère figure 2.15).

La figure 2.11 présente le module et la phase de la tension mesurée à l'harmonique trois en fonction de la tension délivrée par la source à 1ω pour cinq fréquences différentes. Cette tension mesurée à l'harmonique trois sera nommée spurious source dans la suite. Le module de cette tension spuriouse croît linéairement avec la tension délivrée par la source à 1ω mais sa valeur à $V_s(1\omega)$ fixée dépend fortement de la fréquence. De plus, à une fréquence donnée, le module de ce spurious présente des minima et des maxima. Soulignons que la position de ces minima dépend finement de la fréquence. La phase de la tension spuriouse présente elle aussi une alternance de minima et de maxima. Ils correspondent respectivement aux minima et aux maxima du module. Globalement nous observons que la tension spuriouse est plus grande à basse fréquence qu'à hautes fréquences. Le rapport $\left| \frac{V_{3\omega}}{V_{1\omega}} \right|$ de la source DS360 est compris entre 2×10^{-5} et 1×10^{-7} selon la fréquence, ce qui est bien inférieur à la spécification de 10^{-4} qui est celle que l'on annonce souvent pour les appareils électroniques de haute qualité.

Nous avons aussi vérifié que le spurious source a des valeurs reproductibles en fréquence et en tension. De plus, sa stabilité en fonction du temps a été étudiée. La figure 2.12 représente un des résultats obtenus à $f = 12mHz$ et $V_s(1\omega) = 27V$. Chaque mesure résulte d'un moyennage sur 3000s. Entre $t = 10500s$ et $t = 12300s$, les valeurs moyennes du module et de la phase valent respectivement $2.52 \pm 0.03 \times 10^{-6}V$ et $141.8 \pm 0.7^\circ$. Remarquons que nous pouvons observer de petites oscillations. Leurs amplitudes sont d'environ $40nV$ pour le module et 0.8° pour la phase. L'origine de ces oscillations n'est pas comprise mais leurs très faibles amplitudes les rend négligeables.

Amplificateurs de tension Nous avons utilisé deux amplificateurs de tension pour deux raisons très différentes :

1. La source de tension faiblement non linéaire choisie ne peut pas fournir des tensions supérieures à $14V$. Afin de mesurer $\chi_{3,3}(\omega)$ loin de son maximum et $\chi_{3,1}(\omega)$, nous avons multiplié par 3 la tension appliquée aux échantillons en utilisant l'amplificateur de tension *PZD700* de *Trek*.
2. L'impédance d'entrée de la détection synchrone est de $10M\Omega$. Or, à basse fréquence et à basse température, l'impédance des échantillons est supérieure à $10M\Omega$. Il est donc nécessaire de placer un adaptateur d'impédance à l'entrée de la détection synchrone. Cet adaptateur d'impédance est formé d'un amplificateur de tension à bas bruit et d'un pont diviseur de tension. L'amplificateur de tension est le modèle *LI - 75A* de *NF Electronic Instruments*. Son impédance d'entrée est de $1G\Omega$. Il multiplie par 100 la tension qui lui est appliquée. Le pont diviseur de tension divise la tension délivrée par l'amplificateur de tension afin que cette dernière soit inférieure au maximum autorisé à l'entrée de la détection synchrone i.e. 1 à $2mV$ [120, 121]. Cela garantit que les parasites issus de la détection synchrone restent inférieurs à $100nV$ [121].

Nous avons vérifié que ces deux amplificateurs de tension n'ajoutent pas de non linéarités supplémentaires dans le circuit de mesure et qu'ils n'augmentent pas le bruit de la mesure.

La figure 2.13 présente un des résultats obtenus lors de l'étude de l'amplificateur de tension *PZD700*. Avec un filtre en double T dont la fréquence de coupure vaut $2.72Hz$, nous avons mesuré la tension délivrée à 3ω par la source puis par le système $\{source + amplificateur\}$ quand on demande à la source de générer une tension à 1ω i.e. à $f = 2.72Hz$. Notons que le gain de l'amplificateur de tension était réglé sur 10. Nous observons que l'utilisation de l'amplificateur de tension *PZD700* n'augmente pas la tension mesurée à l'harmonique 3 et ne modifie pas la phase correspondante. De plus, aucun bruit supplémentaire n'est visible. Des résultats identiques ont été obtenus à toutes les fréquences où l'amplificateur *PZD700* a été utilisé.

2.3.2 Circuits de mesure

La sensibilité requise pour les mesures de $\chi_{3,3}(\omega)$ nécessite de supprimer la composante à 1ω du signal avant l'entrée de ce dernier dans la détection synchrone et de

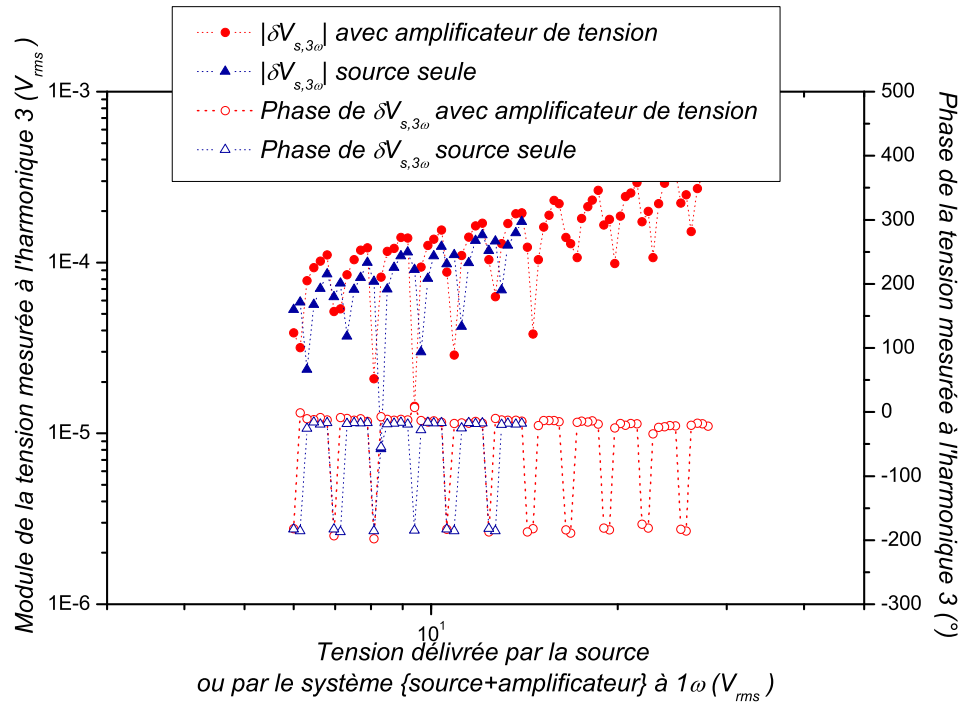


FIGURE 2.13 – **Impact de l'amplificateur de tension PZD700 sur la tension mesurée à l'harmonique trois.** La tension mesurée $\delta V_{s,3\omega}$ à 3ω quand la source DS360 délivre une tension à 1ω avec $\omega = 2\pi \times 2.72$ est représentée par des triangles bleus. Les ronds rouges représentent la tension mesurée à 3ω quand la source de tension est constituée du système {source + amplificateur}. Les symboles pleins représentent les modules et les symboles vides les phases. Notons que le gain de l'amplificateur de tension était réglé sur 10. L'utilisation de l'amplificateur de tension PZD700 ne rajoute ni des non linéarités ni du bruit.

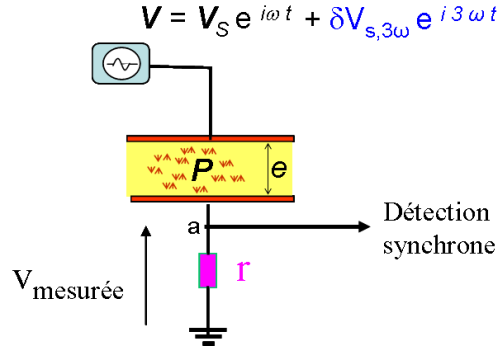


FIGURE 2.14 – **Circuit de mesure le plus simple possible.** La tension d'excitation $V_S(t) = V \cos(\omega t)$ est appliquée au condensateur d'impédance $Z(\omega)$ en série avec la résistance de mesure r . La tension est mesurée entre le point a et la masse. En raison des non linéarités de la source de tension et de la détection synchrone, ce circuit de mesure, utilisé pour l'étude de $\chi_1(\omega)$, ne convient ni pour la mesure de $\chi_{3,3}(\omega)$ ni pour celle de $\chi_{3,1}(\omega)$.

s'affranchir des non linéarités de la source de tension. Les mesures de $\chi_{3,1}(\omega)$ ne sont elles possibles que si le signal dû à la susceptibilité linéaire $\chi_1(\omega)$ est négligeable devant celui induit par $\chi_{3,1}(\omega)$. C'est pourquoi, le circuit de mesure représenté sur la figure 2.14 qui est le plus simple possible et qui permet de mesurer la susceptibilité linéaire $\chi_1(\omega)$ n'est pas adapté. Nous verrons que la mesure de $\chi_{3,3}(\omega)$ peut se faire via deux techniques. La première utilise un filtre à double T. La seconde utilise un pont de mesure à deux échantillons. La mesure de $\chi_{3,1}(\omega)$ n'est elle possible que par la deuxième technique.

Soulignons que, par simplicité, tous les calculs de cette section sont faits en notation complexe.

2.3.2.1 Circuit le plus simple possible

Tension mesurée La figure 2.14 représente le circuit de mesure le plus simple possible. La tension d'excitation $V_S(t) = V \cos(\omega t)$ est appliquée au condensateur d'impédance $Z(\omega)$ en série avec la résistance de mesure r . La tension est mesurée entre le point a et la masse. En raison des non linéarités de la source de tension et de l'amplificateur d'entrée de la détection synchrone, la tension mesurée s'écrit en notation complexe :

$$V_{\text{mesurée}} = r\mathcal{I}(1\omega)e^{-i\omega t} + \left(r\mathcal{I}(3\omega) + \frac{r}{r + Z(1\omega)}\delta V_{s,3\omega} + \delta V_{\text{ampli},3\omega}(r\mathcal{I}(1\omega)) \right) e^{-i3\omega t} \quad (2.11)$$

Le signal mesuré à 1ω provient uniquement de l'échantillon. Il est induit par les susceptibilités $\chi_1(\omega)$ et $\chi_{3,1}(\omega)$: $\mathcal{I}(1\omega) = \mathcal{I}_{\text{lin}}(1\omega) + \mathcal{I}_{\text{nonlin}}(1\omega)$. Le signal mesuré à 3ω résulte de la somme de trois termes. Le premier terme est lié à la réponse non linéaire $\chi_{3,3}(\omega)$ de l'échantillon. Le second terme est dû à la non linéarité de la source de tension qui génère une tension $\delta V_{s,3\omega}$ lorsqu'elle délivre une tension à 1ω . Le troisième terme est ajouté par le caractère non linéaire de l'amplificateur d'entrée de la détection synchrone qui fournit une tension $\delta V_{\text{ampli},3\omega}$ lorsqu'une tension $r\mathcal{I}(1\omega)$ est appliquée à ses bornes.

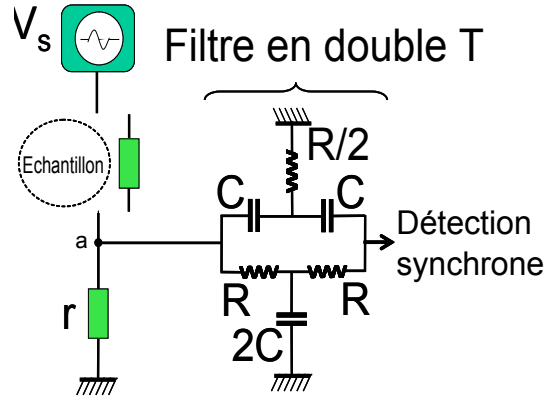


FIGURE 2.15 – **Circuit de mesure avec le filtre en double T.** La tension d'excitation V_S est appliquée à l'échantillon ou à une résistance en série avec une résistance de mesure r . La tension est mesurée entre le point a et la masse par la détection synchrone précédée du filtre. Ce filtre réjeteur de fréquence permet d'empêcher le passage de la tension à la fréquence 1ω afin de s'affranchir des non linéarités de l'amplificateur d'entrée de la détection synchrone. Grâce à ce filtre, $\delta V_{s,3\omega}$ est mesurable. Cela permet d'isoler la contribution dû à $\chi_{3,3}(\omega)$ dans $V_{\text{échantillon}}^{\text{mesurée}}(3\omega)$.

Quantités mesurables Dans la section 2.3.1.2, nous avons vu qu'il est possible de mesurer avec exactitude $\delta V_{s,3\omega}$. Notons que la caractérisation précise de $\delta V_{\text{ampli},3\omega}$ est aussi faisable [120]. Cependant, il est très malaisé de soustraire les termes en $\delta V_{s,3\omega}$ et en $\delta V_{\text{ampli},3\omega}$ du signal mesuré à 3ω pour obtenir le signal non linéaire recherché $r\mathcal{I}(3\omega)$. En effet, ces deux termes dépendent finement des paramètres expérimentaux ($V_S(t)$, ω , $r/Z(1\omega)$, ...) et devraient donc être mesurés séparément en remplaçant l'échantillon de glycérol par une résistance de même impédance. Or, cela triplerait le temps de mesure et rendrait le dépouillement très complexe. De ce fait, le circuit de mesure présenté sur la figure 2.14 n'est pas utilisable, en pratique, pour la mesure de $\chi_{3,3}(\omega)$. De plus ce circuit ne permettant pas de soustraire le signal dû à $\chi_1(\omega)$, la mesure de $\chi_{3,1}(\omega)$ n'est donc pas possible non plus. Par contre, ce circuit convient tout à fait à la mesure de $\chi_1(\omega)$ puisque, avec les tensions utilisées, le signal induit par $\chi_{3,1}(\omega)$ est négligeable devant celui de $\chi_1(\omega)$.

2.3.2.2 Filtre en double T

Caratéristiques du filtre La figure 2.15 représente un circuit de mesure contenant un filtre en double T aussi appelé filtre Stanford. Il s'agit d'un filtre réjeteur de fréquence (coupe-bande) : il empêche le passage d'un intervalle de fréquence très étroit. Il est composé de deux branches en T d'où son nom. Il contient trois condensateurs C , C et $2C$ et trois résistances R , R et $R/2$. Sa fréquence de coupure f_c est déterminée par le choix des valeurs de R et C :

$$f_c = \frac{1}{2\pi RC} \quad (2.12)$$

La fonction de transfert du filtre se calcule en utilisant le théorème de Kenelly. Nous obtenons :

$$|T| = \frac{1 + \left(i \frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}{\left(1 + i \frac{\omega}{\omega_1}\right) \left(1 + i \frac{\omega}{\omega_2}\right)} \quad (2.13)$$

où $\omega_0 = \frac{1}{RC}$, $\omega_1 = \frac{1}{(2+\sqrt{3})RC}$ et $\omega_2 = \frac{1}{(2-\sqrt{3})RC}$. $|T|$ est de l'ordre de quelques 10^{-4} si les valeurs des résistances et des condensateurs sont précises à 10^{-4} près. C'est pourquoi un tel filtre est assez long à monter. Remarquons que l'avantage de ce filtre est qu'il est passif i.e. il n'induit pas de non linéarités contrairement aux appareils d'électronique actifs (nous avons vérifié que les résistances et les condensateurs utilisés étaient eux-mêmes parfaitement linéaires).

Quantités mesurables Ce filtre réglé sur $f_c = \frac{1\omega}{2\pi}$ permet de supprimer la composante à 1ω du signal avant l'entrée de ce dernier dans la détection synchrone. En pratique, si $|T|$ est de l'ordre de quelques 10^{-4} , alors la composante 1ω est suffisamment atténuée à l'entrée de la détection synchrone (typiquement $1mV$ pour $14V$) pour générer une contribution négligeable à l'harmonique 3 [120]. Ainsi, lorsque la tension d'excitation V_S est appliquée à l'échantillon, la tension mesurée entre le point a et la masse (confère figure 2.15) s'écrit :

$$V_{\text{mesurée}}^{\text{échantillon}}(3\omega) = |T(3\omega)| \left(\frac{rZ(3\omega)}{r + Z(3\omega)} \mathcal{I}(3\omega) + \frac{r}{r + Z(3\omega)} \delta V_{s,3\omega} \right) e^{-i3\omega t} \quad (2.14)$$

où $Z(1\omega) = (1/R(1\omega) + i\omega C(1\omega))^{-1}$ est l'impédance de l'échantillon à 1ω et r la résistance de mesure. Le premier terme est induit par la réponse non linéaire $\chi_{3,3}(\omega)$ de l'échantillon. Le second terme est dû à la non linéarité de la source de tension. Le circuit de la figure 2.15 ne permet donc pas de mesurer $\chi_1(\omega)$ et $\chi_{3,1}(\omega)$. Par contre, la mesure de $\chi_{3,3}(\omega)$ est possible car $\delta V_{s,3\omega}$ peut être connu avec exactitude. En effet, si on répète la mesure avec le même circuit mais en remplaçant l'échantillon par une résistance ou une capacitance dont l'impédance est égale à celle de l'échantillon à 1ω , la tension mesurée s'écrit :

$$V_{\text{mesurée}}^{Z \text{ morte}}(3\omega) = |T(3\omega)| \frac{r}{r + Z(3\omega)} \delta V_{s,3\omega} e^{-i3\omega t} \quad (2.15)$$

$V_{\text{mesurée}}^{Z \text{ morte}}$ se réduit au terme en $\delta V_{s,3\omega}$ car les composants utilisés sont purement linéaires. Une simple soustraction complexe permet de remonter à la valeur de $\mathcal{I}(3\omega)$ et donc à celle de $\chi_{3,3}(\omega)$. Cependant, cela double le temps d'acquisition car les mesures de $\delta V_{s,3\omega}$ doivent être réalisées exactement dans les mêmes conditions que celles sur l'échantillon.

Tension mesurée En pratique, il est plus aisé de travailler avec le rapport $\alpha = \frac{V_{\text{mesurée}}(3\omega)}{V_s(3\omega)}$ qu'avec la fonction de transfert du filtre à 3ω . En effet, ce rapport se mesure simplement en appliquant une tension source $V_S(t) = V \cos(3\omega t)$ d'amplitude connue et en mesurant la tension de sortie du circuit à l'harmonique un. La tension $V(3\omega)$ due à $\chi_{3,3}(\omega)$ s'écrit donc :

$$V(3\omega) = \frac{V_{\text{échantillon}}^{\text{mesurée}}(3\omega)}{\alpha_{\text{échantillon}}} - \frac{V_{\text{mesurée}}^{Z \text{ morte}}(3\omega)}{\alpha_{Z \text{ morte}}} = \frac{\mathcal{I}(3\omega)}{Y(3\omega)} \quad (2.16)$$

avec $\alpha_{\text{échantillon}} = \frac{V_{\text{échantillon}}^{\text{mesurée}}(3\omega)}{V_s(3\omega)}$, $\alpha_{Z \text{ morte}} = \frac{V_{Z \text{ morte}}^{\text{mesurée}}(3\omega)}{V_s(3\omega)}$ et $Y(3\omega) = \frac{1}{Z(3\omega)} = \frac{1}{R(3\omega)} + i3\omega C(3\omega)$. Mesurer $V(3\omega)$ permet d'obtenir $\mathcal{I}(3\omega)$ et donc $\chi_{3,3}(\omega)$ et N_{corr} . Soulignons que comme $\mathcal{I}(3\omega)$ est proportionnelle à $\left(\frac{V_{\text{appl}}(1\omega)}{e}\right)^3$, pour augmenter $V(3\omega)$ il faut diminuer l'épaisseur e de l'échantillon ou augmenter la tension appliquée à l'échantillon.

2.3.2.3 Pont de mesure à deux échantillons

Afin de s'affranchir des non linéarités de la source de tension et de la détection synchrone un dispositif expérimental original et très spécifique a été conçu [120]. Il s'agit d'un pont de mesure à deux échantillons qui utilise deux condensateurs d'épaisseurs différentes. Ce pont de mesure s'inspire de la technique du pont de Wheatstone qui permet de mesurer une résistance inconnue. Ce pont de mesure donne accès à $\chi_{3,3}(\omega)$ et à $\chi_{3,1}(\omega)$.

Principe Pour des raisons de clarté, nous allons d'abord nous placer dans le cas où le signal dû à $\chi_{3,1}(\omega)$ est négligeable devant celui induit par $\chi_1(\omega)$. Le schéma électronique équivalent au pont de mesure à 1ω est représenté sur la figure 2.16.a. Il comporte :

- La source $DS360$ qui comme nous l'avons vu dans la section 2.3.1.2 est très pure du point de vue des harmoniques. Elle délivre une tension sinusoïdale à la pulsation 1ω notée $V_s(1\omega)$.
- Deux condensateurs de glycérol modélisés par une capacité en parallèle avec une résistance. Les deux condensateurs ont des épaisseurs différentes notées e_{fin} et $e_{\text{épais}}$. Leurs impédances sont respectivement nommées $Z_{\text{fin}}(1\omega)$ et $Z_{\text{épais}}(1\omega)$. Elles sont proportionnelles à leurs épaisseurs.
- Deux impédances z_{fin} et $z_{\text{épais}}$ respectivement montées en série avec l'échantillon fin et l'échantillon épais. Ces impédances sont à l'air libre tandis que les deux condensateurs de glycérol sont dans la cellule de mesure au sein du cryostat.

Les points a et b sont reliées aux entrées a et b de la détection synchrone et la mesure s'effectue en mode différentiel. Le pont peut s'analyser comme deux diviseurs de tension montés en parallèle, il vient alors à 1ω :

$$V_a(1\omega) = V_s(1\omega) \frac{z_{\text{fin}}}{Z_{\text{fin}}(1\omega) + z_{\text{fin}}} \quad (2.17)$$

$$V_b(1\omega) = V_s(1\omega) \frac{z_{\text{épais}}}{Z_{\text{épais}}(1\omega) + z_{\text{épais}}} \quad (2.18)$$

Le pont est dit équilibré lorsque pour une température et une fréquence donnée $V(1\omega) = V_a(1\omega) - V_b(1\omega) = 0$, ce qui signifie que les tensions appliquées aux deux échantillons sont identiques. Cela équivaut à :

$$\boxed{\frac{z_{\text{fin}}}{Z_{\text{fin}}} = \frac{z_{\text{épais}}}{Z_{\text{épais}}}} \quad (2.19)$$

La composante à 1ω du signal est donc supprimée avant l'entrée de ce dernier dans la détection synchrone. Cela permet de s'affranchir des non linéarités de la détection

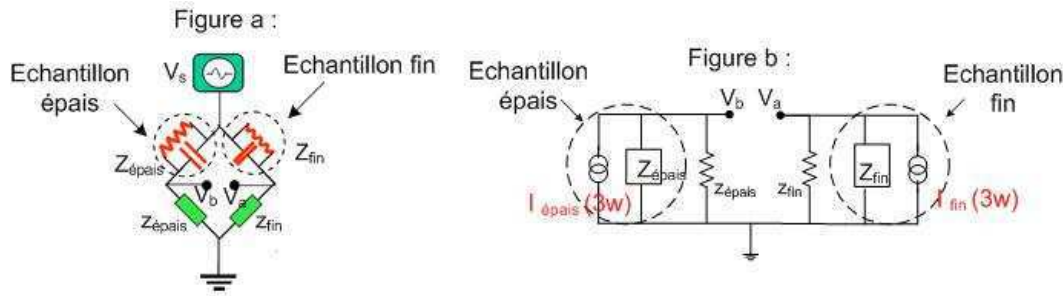


FIGURE 2.16 – **Circuit de mesure avec le pont de mesure à deux échantillons.** Ce pont s'inspire de la technique du pont de Wheatstone qui permet de mesurer une résistance inconnue. Dans chaque branche sont placés un échantillon et une résistance. Les deux échantillons ont des épaisseurs différentes. Figure a : Schéma équivalent du pont à 1ω si $\chi_{3,1}(\omega)$ est négligeable devant $\chi_1(\omega)$. Figure b : Schéma équivalent du pont à 3ω . Chaque échantillon est équivalent à une source idéale de courant $\mathcal{I}(3\omega)$ montée en parallèle avec l'impédance de l'échantillon calculée à 3ω .

synchrone. Notons que le pont ne peut être équilibré que si les deux échantillons sont parfaitement symétriques. Et soulignons que l'équilibrage du pont est très sensible aux petites variations de la température des échantillons. C'est pourquoi il est difficile d'employer cette technique de mesure pour les expériences de vieillissement.

Le schéma équivalent du pont à 3ω est représenté sur la figure 2.16.b. Chaque échantillon est équivalent à une source idéale de courant $\mathcal{I}(3\omega)$ montée en parallèle avec l'impédance de l'échantillon calculée à 3ω . Le point clef est que la tension $V(3\omega)$ mesurée à 3ω provient uniquement des condensateurs de glycérol. En effet, une fois le pont équilibré à 1ω , l'examen de l'équation 2.19 montre qu'il reste équilibré à toutes fréquences, en particulier à 3ω . Cela est dû au fait que les variations relatives des impédances en fonction de la fréquence sont identiques dans les deux termes de l'équation 2.19. Par conséquent, si la condition d'équilibre du pont est réalisée à 1ω , la petite composante spurieuse à 3ω provenant de la source de tension va se soustraire entre les deux branches du pont : elle ne contribue donc pas à $V(3\omega)$. Soulignons que les signaux non linéaires dû à $\chi_{3,3}(\omega)$ provenant des deux condensateurs de glycérol ne se soustraient pas complètement. En effet, les sources idéales de courant à l'harmonique trois sont telles que $\mathcal{I}(3\omega) \propto \frac{1}{e^3}$. De ce fait, pour un rapport typique $e_{\text{épais}} = 2e_{\text{fin}}$, $\mathcal{I}_{\text{fin}}(3\omega) = 8\mathcal{I}_{\text{épais}}(3\omega)$ que le facteur 2 entre les impédances ne compense pas. La tension mesurée à 3ω s'écrit donc :

$$V(3\omega) = V_a(3\omega) - V_b(3\omega) = \frac{\mathcal{I}^{\text{fin}}(3\omega)}{y_{\text{fin}}(3\omega) + Y_{\text{fin}}(3\omega)} - \frac{\mathcal{I}^{\text{épais}}(3\omega)}{y_{\text{épais}}(3\omega) + Y_{\text{épais}}(3\omega)} \quad (2.20)$$

avec $y = \frac{1}{z}$ et $Y = \frac{1}{Z}$. Or $\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + iC\omega$ et $C \propto \frac{S}{e}$ donc $Z \propto e$ et $Y \propto \frac{1}{e}$. De ce fait et compte tenu des équations 2.9 et 2.19, $V(3\omega)$ et $\mathcal{I}^{\text{fin}}(3\omega)$ sont reliées par :

$$V(3\omega) = \frac{\mathcal{I}^{\text{fin}}(3\omega)}{y_{\text{fin}}(3\omega) + Y_{\text{fin}}(3\omega)} \times \left(1 - \left(\frac{e_{\text{fin}}}{e_{\text{épais}}} \right)^2 \right) \quad (2.21)$$

Mesurer $V(3\omega)$ permet d'obtenir $\mathcal{I}^{fin}(3\omega)$ et donc $\chi_{3,3}(\omega)$ et N_{corr} . Notons que comme $\mathcal{I}^{fin}(3\omega) \propto \frac{1}{e_{fin}^3}$, $V(3\omega)$ est proportionnel à $\frac{1}{e_{fin}^3} \left(1 - \left(\frac{e_{fin}}{e_{\text{épais}}}\right)^2\right)$.

Application à la mesure de $\chi_{3,1}(\omega)$ A faible tension, la réponse due à $\chi_{3,1}(\omega)$ est négligeable devant celle de $\chi_1(\omega)$. L'équilibrage du pont à faible tension (typiquement sous $2V$) permet donc d'annuler le signal dû à la susceptibilité linéaire $\chi_1(\omega)$. Comme $\mathcal{I}_{lin}(1\omega)$ est proportionnelle à $\frac{1}{e}$ tandis que $\mathcal{I}_{nonlin}(1\omega)$ est proportionnelle à $\frac{1}{e^3}$, équilibrer le pont ne supprime pas le signal induit par $\chi_{3,1}(\omega)$. Pour le mesurer, il suffit d'augmenter d'un facteur dix la tension appliquée aux échantillons. Dans ce cas, la tension mesurée au premier harmonique s'écrit :

$$V_{nonlin}(1\omega) = \frac{\mathcal{I}_{nonlin}^{fin}(1\omega)}{y_{fin}(1\omega) + Y_{fin}(1\omega)} - \frac{\mathcal{I}_{nonlin}^{\text{épais}}(1\omega)}{y_{\text{épais}}(1\omega) + Y_{\text{épais}}(1\omega)} \quad (2.22)$$

De plus, $V_{nonlin}(1\omega)$ et $\mathcal{I}_{nonlin}^{fin}(1\omega)$ sont reliées par :

$$V_{nonlin}(1\omega) = \frac{\mathcal{I}_{nonlin}^{fin}(1\omega)}{y_{fin}(1\omega) + Y_{fin}(1\omega)} \times \left(1 - \left(\frac{e_{fin}}{e_{\text{épais}}}\right)^2\right) \quad (2.23)$$

Mesurer $V_{nonlin}(1\omega)$ permet d'obtenir $\mathcal{I}_{nonlin}^{fin}(1\omega)$ et donc $\chi_{3,1}(\omega)$ et N_{corr} . Tout comme $V(3\omega)$, $V_{nonlin}(1\omega)$ est proportionnel à $\frac{1}{e_{fin}^3} \left(1 - \left(\frac{e_{fin}}{e_{\text{épais}}}\right)^2\right)$.

Remarque En pratique, l'équilibrage du pont n'est pas parfait à 1ω à cause de petites asymétries entre les deux condensateurs ainsi que de la présence de capacités parasites (liées à la grande longueur des câbles de mesure) qui ne sont pas proportionnelles à l'épaisseur des condensateurs. La mesure de $\chi_{3,3}(\omega)$ nécessite d'équilibrer le pont de mesure à 1.4×10^{-4} près, i.e. nous mesurons $2mV$ à 1ω lorsque nous appliquons une tension $V_s(1\omega)$ de $14V$. Pour mesurer $\chi_{3,1}(\omega)$, il faut équilibrer le pont à 5×10^{-6} près i.e. à $V_s(1\omega) = 2V$ nous mesurons $10\mu V$. C'est pourquoi la mesure de $\chi_{3,1}(\omega)$ est plus délicate que celle de $\chi_{3,3}(\omega)$.

Conclusion Les signaux induits par les susceptibilités non linéaires étant faibles, des techniques de mesures spécifiques ont été développées [120]. Les mesures de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ ainsi que la majorité des mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ à $T > T_g$ ont été obtenues en utilisant un pont de mesure à deux échantillons tandis que les mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ à $T < T_g$ ont été prises avec un filtre en double T. Pour ces deux techniques de mesure, $|V(3\omega)|$ est proportionnel à $\left(\frac{1}{e}\right)^3$. Il est donc essentiel de réaliser des échantillons dont l'épaisseur est la plus faible possible. Nous avons vu que pour ce faire, plusieurs techniques de fabrication des espaceurs ont été développées (confère section 2.2.1).

2.4 Résultats bruts

Cette section est découpée en deux parties. Dans la première partie, nous présentons des résultats issus de la mesure de $\chi_1(\omega)$. Dans la seconde partie, nous nous intéressons aux mesures des susceptibilités non linéaires $\chi_{3,3}(\omega)$ et $\chi_{3,1}(\omega)$. Des exemples typiques de résultats bruts sont présentés. Nous appelons résultats bruts les tensions mesurées au premier et au troisième harmoniques. La façon dont les susceptibilités non linéaires sont calculées à partir de ces résultats est explicitée dans les sections 3.1 et 5.1.

Certains phénomènes physiques considérés comme parasites vis à vis de nos mesures seront évoqués. Le phénomène de chauffage homogène sera lui discuté en détail dans le chapitre 4.

2.4.1 Mesure de la susceptibilité linéaire à et hors équilibre

Les mesures linéaires ont été effectuées avec le circuit simple présenté sur la figure 2.14. Ces mesures sont importantes car elles permettent de calculer des paramètres essentiels à la détermination du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} tels que les épaisseurs des échantillons et leurs impédances (confère section 3.1.3.2). De plus, l'étude de $\chi_1(\omega)$ permet d'évaluer les très faibles quantités d'eau [134] et d'ions présentes résiduellement dans les condensateurs. Enfin, elle nous indique si le glycérol sufondue commence à cristalliser ou non. C'est pourquoi des mesures de $\chi_1(\omega)$ ont été faites régulièrement : elles précédaient et terminaient l'étude de $\chi_{3,3}(\omega)$ et de $\chi_{3,1}(\omega)$ à une température donnée.

Mesure de $\chi_1(\omega)$ à l'équilibre La figure 2.17 représente un exemple typique de résultat obtenu. Il s'agit de la dépendance en fréquence de $C(\omega)$ et de $1/(R\omega)$ à $T = 204.7K$ pour deux échantillons d'épaisseurs différentes. $C(\omega)$ et $1/(R\omega)$ sont respectivement reliés à la partie réelle et à la partie imaginaire de la susceptibilité diélectrique linéaire $\chi_1(\omega) = \chi_1'(\omega) + i\chi_1''(\omega)$. Nous définissons la fréquence de relaxation f_α comme étant la fréquence à laquelle χ_1'' i.e. $1/(R\omega)$ atteint son maximum. Remarquons que cette fréquence est identique pour les deux échantillons. Comme l'ont montré Pronin *et al* [135], ce n'est pas le cas si les deux condensateurs ont des épaisseurs qui diffèrent d'un ordre de grandeur.

L'impédance $Z(\omega)$ des échantillons étant proportionnelles à $\frac{1}{\epsilon}$, $C_{fin}(0)$ est supérieur à $C_{épais}(0)$. Pour la même raison, $\max_\omega(1/(R\omega))_{fin}$ est supérieur à $\max_\omega(1/(R\omega))_{épais}$. Sur le graphe de droite de la figure 2.17, nous pouvons observer à basses fréquences une légère remontée de la valeur de $(1/(R\omega))_{fin}$. Un comportement analogue n'est pas visible sur $(1/(R\omega))_{épais}$. Cela indique que l'effet des ions est plus important pour $1/R\omega$ dans l'échantillon fin que dans l'échantillon épais. De ce fait, les mesures à basse fréquence seront plus difficiles.

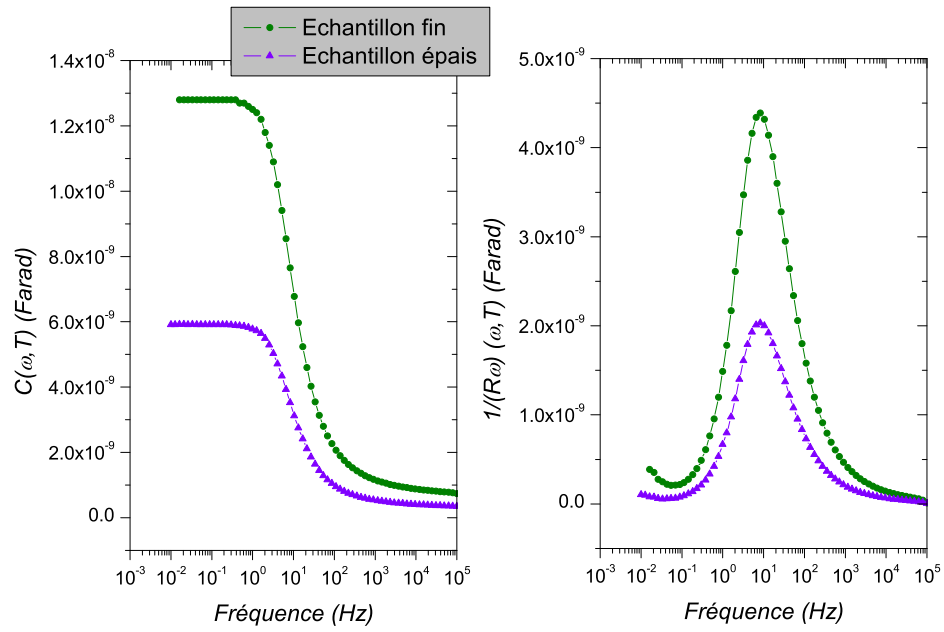


FIGURE 2.17 – *Dépendances en fréquence de $C(\omega)$ et de $1/(R\omega)$ à $T = 204.7K$ pour deux échantillons d'épaisseurs différentes.* Les échantillons sont constitués de deux électrodes en cuivre maintenues espacées par des plots de résine lithographiés. L'épaisseur de l'échantillon fin vaut $12.05\mu m$ et celle de l'échantillon épais $26.13\mu m$. Les symboles sont communs aux deux graphes.

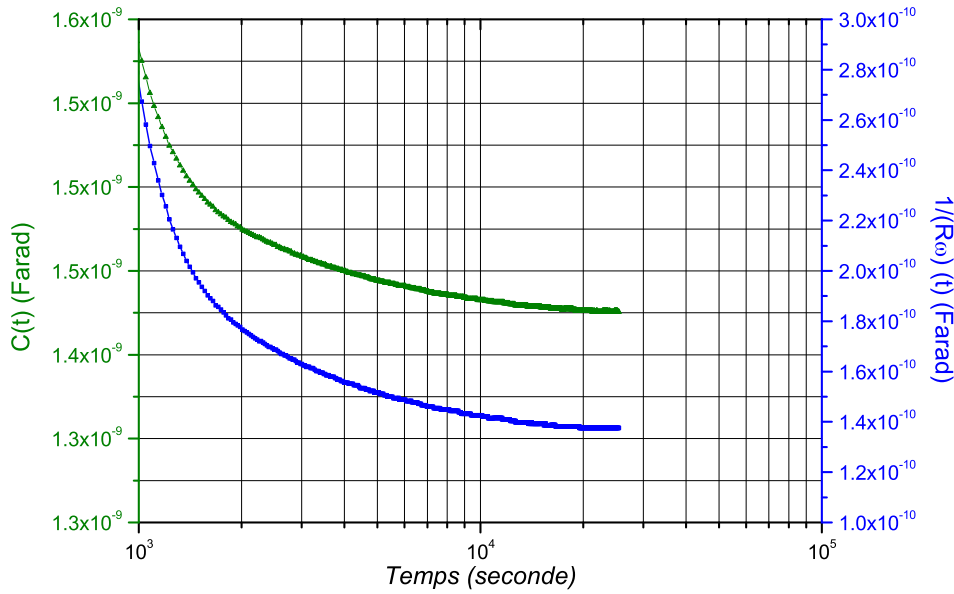


FIGURE 2.18 – **Mesure de $\chi_1(t)$ à $f = 318\text{mHz}$ lors d'une trempe de $T_{\text{initial}} = 196\text{K}$ à $T_{\text{final}} = 182.66\text{K}$.** Les triangles verts représentent $C(t)$ et les carrés bleus $1/(R\omega)(t)$. Ces deux quantités atteignent leurs valeurs finales au bout de 2×10^4 secondes environ. La précision de la mesure est limitée par la digitalisation liée au principe de fonctionnement de la détection synchrone.

Mesure de $\chi_1(\omega)$ hors d'équilibre Sur la figure 2.18 sont reportées les mesures de $C(t)$ et de $1/(R\omega)(t)$ à $f = 318\text{mHz}$ lors d'une trempe de $T_{\text{initial}} = 196\text{K}$ à $T_{\text{final}} = 182.66\text{K}$. Ces mesures ont été réalisées sur un échantillon de $8.25\mu\text{m}$ d'épaisseur. $C(t)$ et $1/(R\omega)(t)$ diminuent et atteignent leurs valeurs finales au bout de 2×10^4 secondes environ i.e. moins de $6h$. Cela signifie qu'à $T = 182.66\text{K}$, le système met moins de $6h$ pour atteindre son état d'équilibre. Les expériences de vieillissement devront donc durer au minimum $6h$. Remarquons que ces mesures de $\chi_1(\omega)$ vieillissant sont très précises. En fait, la précision de la mesure est limitée par la digitalisation liée au principe de fonctionnement de la détection synchrone.

Cristallisation La constante diélectrique du glycérol cristallisé est de 3 tandis qu'elle vaut 44 pour le liquide surfondu à l'ambiante. De ce fait, la présence de cristallites va fortement diminuer l'impédance des échantillons. En particulier, nous observons que dès qu'une zone du condensateur commence à cristalliser $C(\omega)$ décroît pour tout ω . La mesure de $\chi_1(\omega)$ permet donc d'identifier un début de cristallisation. Afin d'éviter que l'ensemble du glycérol surfondu contenu dans le condensateur ne cristallise, il faut procéder à un cyclage thermique : montée en température de $T \approx T_g$ à $T = 300\text{K}$, attente pendant trois heures à $T = 300\text{K}$ puis redescente à $T \approx T_g$.

La figure 2.19 schématise la dépendance en température du temps t_c nécessaire à la cristallisation d'un échantillon. La parabole obtenue résulte de la compétition entre deux

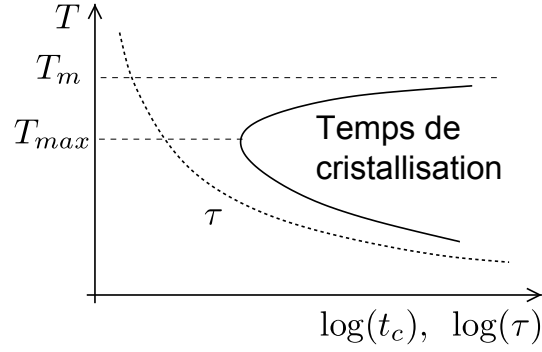


FIGURE 2.19 – **Dépendance en température du temps de cristallisation.** Le trait plein représente un tracé schématique de la dépendance en température du temps t_c nécessaire à la cristallisation d'un liquide surfondu. La ligne en pointillés symbolise la dépendance en température du temps de relaxation τ du liquide surfondu. T_m est la température de fusion et T_{max} est la température à laquelle la cristallisation est la plus rapide. D'après [3].

phénomènes :

- La différence d'énergie libre entre le liquide surfondu et le cristal augmente lorsque la température diminue. De ce fait, plus la température est basse et plus le liquide surfondu aura tendance à cristalliser. A haute température, t_c décroît donc avec la température.
- Pour que les molécules puissent nucléer une cristallite, elles doivent pouvoir se déplacer i.e. la viscosité ne doit pas être trop importante. Or la viscosité qui est proportionnelle au temps de relaxation τ du liquide surfondu augmente quand la température diminue. A basse température, t_c croît donc quand la température décroît.

De ce fait, il existe une température optimale T_{max} pour la croissance du cristal. D'après nos observations T_{max} vaut environ $215K$ pour le glycérol. A cette température, un condensateur cristallise entièrement en une douzaine d'heures. Une étude plus poussée de la cristallisation pourrait être menée à partir des résultats de [136] ou de [121] mais cela n'entraîne pas dans les objectifs de cette thèse.

2.4.2 Mesure des susceptibilités non linéaires

Deux techniques de mesures ont été développées pour mesurer $\chi_{3,3}(\omega)$. La première utilise un filtre en double T, la seconde un pont de mesure à deux échantillons. A l'équilibre, la mesure de $\chi_{3,3}(\omega)$ peut se faire via ces deux techniques. Hors équilibre, nous avons préféré faire ces mesures avec un filtre en double T. La mesure de $\chi_{3,1}(\omega)$ n'est elle possible qu'à l'équilibre et nécessite l'utilisation d'un pont de mesure à deux échantillons.

2.4.2.1 Mesure de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ à l'équilibre

Les deux techniques de mesures développées permettent de mesurer la réponse non linéaire due à $\chi_{3,3}(\omega)$. Soulignons que les résultats obtenus via ces deux techniques sont parfaitement compatibles [120].

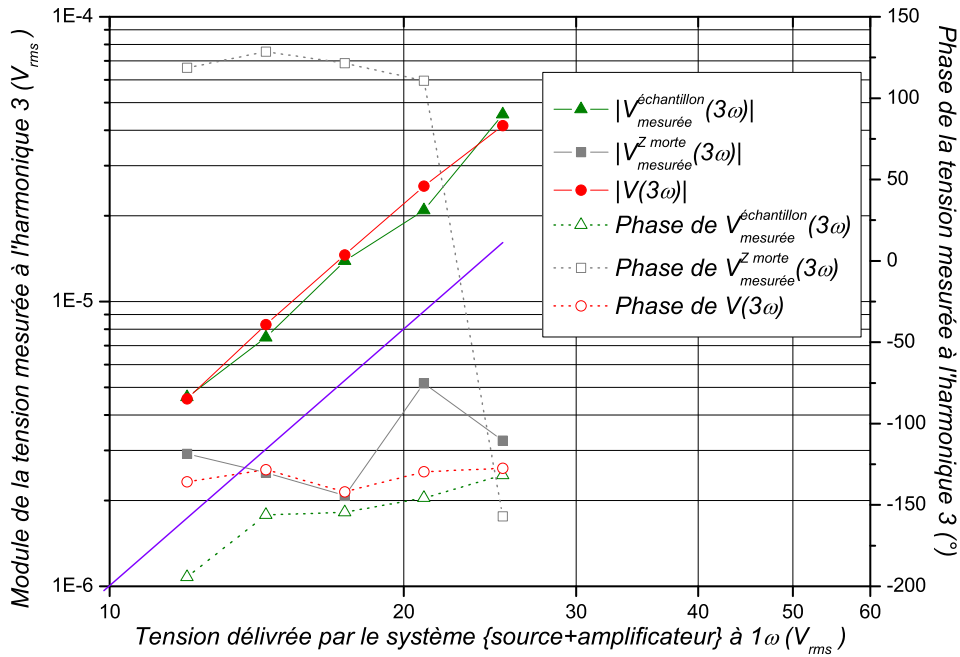


FIGURE 2.20 – **Mesure de $V(3\omega)$ avec un filtre en double T.** Ces mesures ont été réalisées à $f = 12\text{mHz}$ et $T = 182.65\text{K}$ sur un condensateur de $8.25\mu\text{m}$ d'épaisseur. Les triangles verts représentent la tension mesurée à l'harmonique 3 en présence de l'échantillon et les carrés gris celle mesurée en remplaçant l'échantillon par une capacitance de même impédance. Les ronds rouges symbolisent le résultat obtenu après soustraction. La droite violette représente le comportement cubique attendu pour le module de $V(3\omega)$. Les symboles pleins représentent les modules portés sur l'axe de gauche et les symboles vides les phases portés sur l'axe de droite. $|V(3\omega)|$ croît comme la tension source au cube tandis que la phase correspondante est constante.

Mesure avec un filtre en double T La figure 2.20 représente une des mesures réalisées à $T < T_g$ sur système équilibré. Ces mesures ont été acquises à $f = 12\text{mHz}$ et $T = 182.65\text{K}$ sur un condensateur de $8.25\mu\text{m}$ d'épaisseur. Les triangles verts représentent $V_{\text{mesurée}}^{\text{échantillon}}(3\omega)$, les carrés gris $V_{\text{mesurée}}^{\text{Z morte}}(3\omega)$ i.e. le spurieux source, et les ronds rouges $V(3\omega)$. Ces quantités ont été définies par les équations 2.14, 2.15, et 2.16 dans la section 2.3.2.2. $V(3\omega)$ est proportionnelle à $\mathcal{I}(3\omega)$. Or $\mathcal{I}(3\omega)$ va comme $(V_{\text{appl}}(1\omega))^3$. De ce fait, $|V(3\omega)|$ doit croître comme la tension source au cube tandis que la phase correspondante doit être constante. Cela est conforme à ce que nous observons sur la figure 2.20. Plus précisément, la phase de $V(3\omega)$ vaut $-132.6 \pm 4.1^\circ$. Remarquons que la précision de la mesure peut être améliorée en étudiant le spurieux source sur des temps longs et en moyennant les résultats obtenus (confère figure 2.12), ce qui n'est pas le cas sur la figure 2.20.

Cette technique de mesure utilisant un filtre en double T a été principalement utilisée pour les mesures de $\chi_{3,3}(\omega)$ à et hors d'équilibre à $T < T_g$. Le spurieux source a alors été systématiquement étudié sur des temps longs.

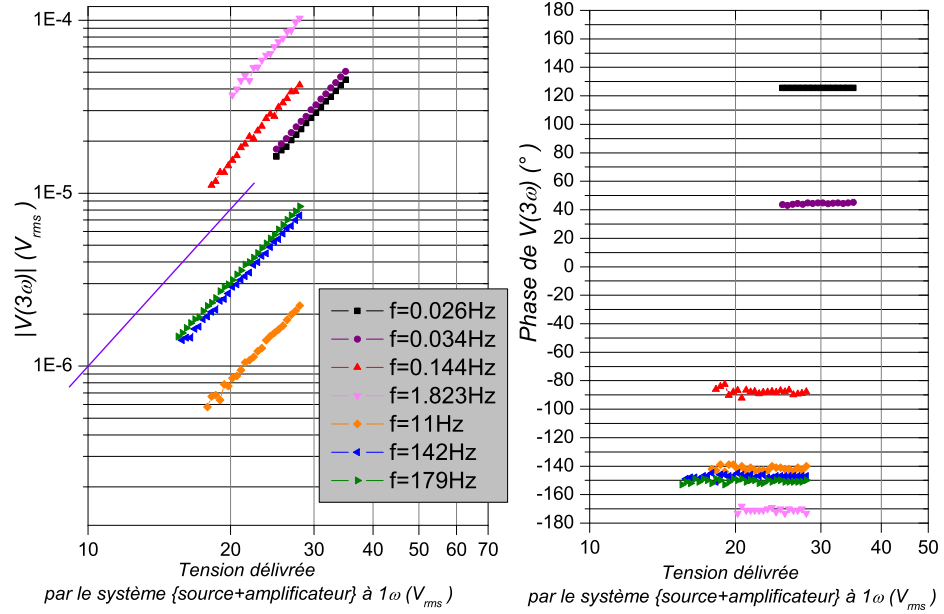


FIGURE 2.21 – **Mesures brutes de $V(3\omega)$ avec un pont à deux échantillons.** Les symboles sont communs aux deux graphes. La droite violette représente le comportement cubique attendu pour le module de $V(3\omega)$. Ces mesures ont été acquises à $T = 194.0K$ entre 10^{-2} et $10^3 Hz$ lors des séries de mesures n°2 et 3. Elles ne sont pas directement comparables entre elles car elles ont été réalisées dans des conditions différentes. Elles montrent que quelque soit la gamme de fréquence considérée $|V(3\omega)|$ croît comme la tension source au cube tandis que la phase correspondante est constante.

Mesure avec un pont à deux échantillons Cette technique de mesure est plus rapide à mettre en œuvre que la précédente même si l'équilibrage du pont à très basse fréquence peut prendre quelques heures. C'est donc elle que nous avons privilégiée lors des mesures de $\chi_{3,3}(\omega)$ à $T > T_g$. La figure 2.21 présente quelques uns des résultats bruts obtenus. Ils ont été acquis à $T = 194.0K$ entre 10^{-2} et $10^3 Hz$ lors des séries de mesures n°2 et 3. Les mesures ont été réalisées à des rapports de pont $\left| \frac{z_{fin}}{Z_{fin}} \right|$ différents et certaines d'entre elles ont nécessité l'utilisation d'un adaptateur d'impédance contenant un pont diviseur de tension (confère section 2.3.1.2). C'est pourquoi elles ne sont pas directement comparables entre elles. Ces mesures sont présentées sous la forme $|\chi_{3,3}(\omega, T)|$ et phase de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ dans le chapitre 3, figure 3.9.

D'après l'équation 2.21, $V(3\omega)$ est proportionnelle à $\mathcal{I}^{fin}(3\omega)$. Or, $\mathcal{I}^{fin}(3\omega)$ va comme $(V_{appl}(1\omega))^3$. Dans le cas du pont de mesure à deux échantillons, la tension réellement appliquée à l'échantillon fin s'écrit : $V_{appl}(1\omega) = V_s(1\omega) \frac{Z_{fin}}{Z_{fin} + z_{fin}}$. De ce fait, $|V(3\omega)|$ doit croître comme la tension source au cube tandis que la phase correspondante doit être constante. Comme l'illustre la figure 2.21, cela est vérifié quelque soit la gamme de fréquence considérée. Cela montre que le pont de mesure à deux échantillons permet de

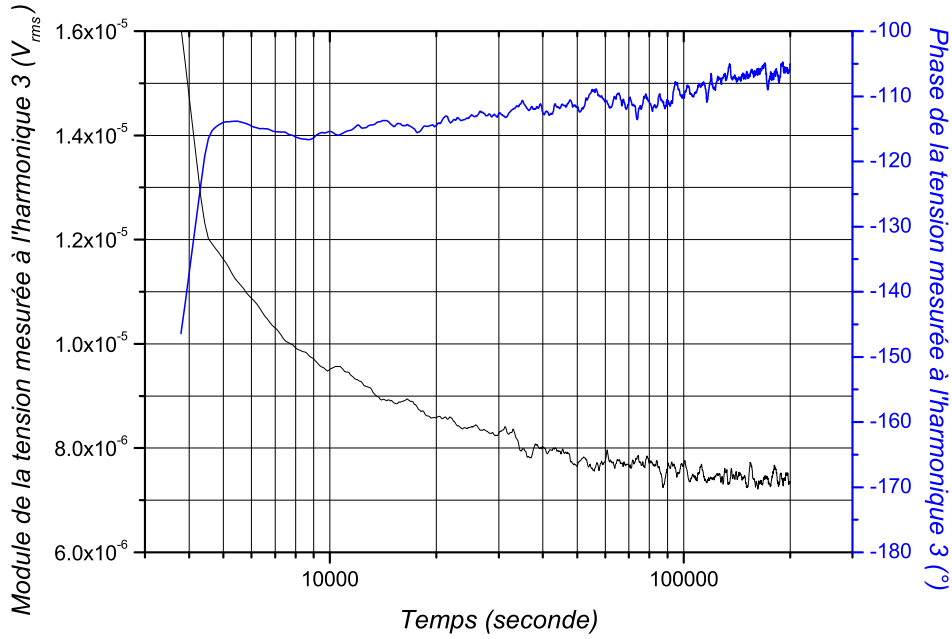


FIGURE 2.22 – **Mesure de $V_{\text{échantillon mesurée}}^{\text{échantillon}}(3\omega, t)$ à $f = 0.106\text{Hz}$ et $V_S(1\omega) = 25.2\text{V}$ lors d'une trempe de $T_{\text{initial}} = 196\text{K}$ à $T_{\text{final}} = 180.17\text{K}$.** La ligne noire représente le module et la ligne bleue la phase. Ces deux quantités atteignent leurs valeurs finales au bout de 1.3×10^5 secondes. A l'équilibre, $|V(3\omega)| = 7.42 \pm 0.2\mu\text{V}$, la phase correspondante vaut $-107 \pm 2^\circ$.

s'affranchir du spurious source, même à basse fréquence où sa valeur moyenne est plus élevée qu'à haute fréquence.

2.4.2.2 Mesure de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ hors équilibre

Les mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ hors équilibre ont été effectuées lors de trempes de $T_{\text{initial}} = 196\text{K}$ à $T_{\text{final}} = 180.17\text{K}$ ou $T_{\text{final}} = 182.66\text{K}$. Lors de ces trempes, les impédances des échantillons varient comme l'illustre la figure 2.18. Etant donné que les impédances montées en série avec les échantillons ne varient pas, il se peut que le pont de mesure à deux échantillons se déséquilibre au fur et à mesure que la température diminue si il y a la moindre dissymétrie dans les variations de température des deux échantillons. C'est pourquoi cette technique de mesure n'a pas été utilisée pour la mesure de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ hors équilibre. Nous avons préféré employer des filtres en double T.

Tout comme $\chi_1(\omega, T)$, la susceptibilité diélectrique non linéaire $\chi_{3,3}(\omega)$ dépend de la température et va donc évoluer au cours de la trempe. La tension $V(3\omega, t)$ due à $\chi_{3,3}(\omega, t)$, pour une valeur de $V_s(1\omega)$ fixée, est donnée par :

$$V(3\omega, t) = \frac{V_{\text{échantillon}}^{\text{échantillon}}(3\omega, t)}{\alpha_{\text{échantillon}}(t)} - \frac{V_{\text{mesurée}}^{\text{Zmorte}}(3\omega)}{\alpha_{\text{Zmorte}}} = \frac{\mathcal{I}(3\omega, t)}{Y(3\omega, t)} \quad (2.24)$$

$V(3\omega, t)$ dépend donc du temps et de la fréquence tout comme $\mathcal{I}(3\omega, t)$. Le calcul de $\chi_{3,3}(\omega, t)$ nécessite donc la mesure de la dépendance en temps de plusieurs quantités. Pour ce faire, il faut répéter plusieurs trempes identiques d'où la nécessité d'une bonne régulation en température (confère section 2.2.3.2). Notons donc que la mesure de $\chi_{3,3}(\omega, t)$ hors d'équilibre à une fréquence donnée prend une dizaine de jours pour $T_{final} = 180.17K$.

La figure 2.22 représente une des mesures de $V_{\text{échantillon mesurée}}^{(3\omega, t)}$ réalisées (les données brutes ont été moyennées sur 3000s). Cette mesure a été acquise à $f = 0.106Hz$ et $V_s(1\omega) = 25.2V$ lors d'une trempe de $T_{initial} = 196K$ à $T_{final} = 180.17K$ sur un condensateur de $8.25\mu m$ d'épaisseur. Soulignons que la valeur de la tension source n'a pas été choisie au hasard. En effet, l'étude du spurious source à $f = 0.106Hz$ a montré que cette tension correspondait à un minimum du spurious source. Le module et la phase de $V(3\omega, t)$ atteignent leurs valeurs d'équilibre au bout de $1.3 \times 10^5 \text{ secondes}$ soit environ $36h$. A l'équilibre, $|V(3\omega)| = 7.42 \pm 0.2\mu V$ soit une erreur relative de $\pm 3\%$. La phase correspondante vaut $-107 \pm 2^\circ$. Ces erreurs sont représentatives de celles obtenues à différentes fréquences sur les données moyennées. Notons qu'à $T > T_g$, dans les cas les moins favorables, les erreurs relatives sur les tensions mesurées sont de $\pm 2.5\%$ pour le module et de 10° pour la phase. La précision des mesures à $T < T_g$ est donc correcte.

2.4.2.3 Mesure de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ à l'équilibre

La mesure de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ requiert l'utilisation d'un pont de mesure à deux échantillons équilibré à environ 5×10^{-6} près soit 30 fois mieux que pour la mesure de $\chi_{3,3}(\omega, T)$. C'est pourquoi la mesure de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ est impossible hors équilibre : le pont de mesure peut se déséquilibrer au cours d'une trempe thermique si il y a la moindre dissymétrie dans les variations de température des deux échantillons. Pour $T > T_g$, lorsque le pont de mesure à deux échantillons est équilibré, la tension mesurée au premier harmonique s'écrit :

$$V(1\omega) = V_{lin}(1\omega) + V_{nonlin}(1\omega) \quad (2.25)$$

$V_{lin}(1\omega)$ est lié au fait que l'équilibrage du pont n'est pas parfait. Ce signal dû à $\chi_1(\omega)$ est proportionnel à $V_s(1\omega)$. D'après l'équation 2.23, $V_{nonlin}(1\omega)$ est proportionnel à $\mathcal{I}_{nonlin}^{fin}(1\omega)$ et va donc comme $(V_s(1\omega))^3$.

La figure 2.23 présente deux mesures de $V(1\omega)$ à $f = 11.82Hz$ et $T = 197.4K$ réalisées lors de la troisième série de mesures. Ces deux mesures ont été acquises pour deux équilibrages de pont différents i.e. les valeurs des modules et des phases à $V_s^{min}(1\omega)$ diffèrent. Deux régimes sont observés :

- A basse tension, $|V(1\omega)|$ n'augmente pas de manière linéaire avec $V_s(1\omega)$ et la phase n'est pas stable : grâce à l'équilibrage du pont, la réponse due à $\chi_1(\omega)$ ne domine pas le signal mesuré.
- A haute tension, les modules de $V(1\omega)$ des deux mesures se rejoignent et croissent en $(V_s(1\omega))^3$. De plus, les phases des deux mesures tendent vers une même valeur asymptotique. A $V_s(1\omega) \approx 20V$, les phases des deux mesures diffèrent de 4° seulement. Ces observations montrent qu'à haute tension le signal mesuré est dominé par $V_{nonlin}(1\omega)$.

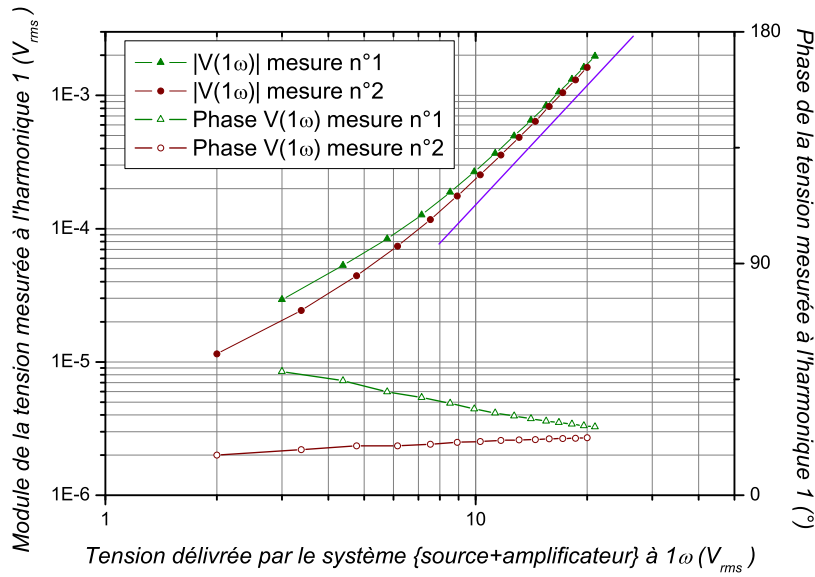


FIGURE 2.23 – **Mesure de $V(1\omega)$ à $f = 11.82\text{Hz}$ et $T = 197.4\text{K}$ pour deux équilibrages de pont différents.** Les symboles pleins représentent les modules et les symboles vides les phases. La droite violette symbolise le comportement cubique attendu pour le module de $V_{\text{nonlin}}(1\omega)$. Ces courbes peuvent être fittées par une fonction complexe de la forme $y = bx + dx^3$. Nous obtenons des valeurs de d identiques à 5% près.

C'est pourquoi nous avons pu fitter nos courbes donnant $V(1\omega)$ en fonction de $V_s(1\omega)$ par une fonction complexe de la forme $y = bx + dx^3$. La connaissance du coefficient d nous permet de calculer $\mathcal{I}_{\text{nonlin}}^{\text{fin}}(1\omega)$ et donc $\chi_{3,1}(\omega)$. Ainsi, nous avons pu vérifier que deux mesures de $V(1\omega)$ acquises pour deux équilibrages de pont différents donnent des résultats identiques à 5% près. De même, nous avons montré que des mesures à $V_s(1\omega)$ croissant et à $V_s(1\omega)$ décroissant donnent des valeurs de d identiques. Nos mesures de $\chi_{3,1}(\omega)$ sont donc reproductibles et ne sont pas entâchées d'une erreur systématique due à l'échauffement homogène du glycérol, confère section 4.2.3.2. Remarquons que nous avons accompagné chaque mesure de $V(1\omega)$ par une mesure de $V(3\omega)$ afin de vérifier qu'aucun phénomène parasite ne venait perturber nos mesures.

Conclusion Nous avons montré qu'il est possible de mesurer avec une grande précision les signaux non linéaires induits par $\chi_{3,3}(\omega)$ et $\chi_{3,1}(\omega)$. Ces mesures requièrent une grande minutie et de la patience car pour chaque point de mesure, i.e. pour une fréquence à une température donnée, il faut ajuster à 10^{-4} près les valeurs des résistances et des capacités du filtre en double T ou équilibrer à environ 5×10^{-6} près le pont de mesure à deux échantillons. Les résultats obtenus seront présentés en terme de susceptibilité diélectrique non linéaire dans les chapitres 3 et 5.

Chapitre 3

Mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ à l'équilibre

Introduction Afin d'améliorer notre compréhension du phénomène de transition vitreuse, nous cherchons à mettre en évidence la croissance des corrélations spatio-temporelles dans le glycérol surfondu lorsque la température T décroît vers T_g . Dans le premier chapitre, le lien entre le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} et la susceptibilité diélectrique non linéaire χ_3 a été établi. Dans le second chapitre, il a été expliqué qu'expérimentalement il existe deux observables macroscopiques $\chi_{3,3}(\omega)$ et $\chi_{3,1}(\omega)$ qui donnent accès à la dépendance en température de N_{corr} . $\chi_{3,3}(\omega)$ est la susceptibilité diélectrique non linéaire mesurable au troisième harmonique de la polarisation. $\chi_{3,1}(\omega)$ est la susceptibilité diélectrique non linéaire mesurable au premier harmonique de la polarisation. De plus, le dispositif expérimental ainsi que les protocoles de mesure de $\chi_{3,3}(\omega)$ et de $\chi_{3,1}(\omega)$ ont été présentés. Ce troisième chapitre est consacré à l'étude des dépendances en température et en fréquence de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,1}(\omega, T)$. Les résultats expérimentaux seront comparés à des prédictions théoriques. La variation en température du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} sera calculée à partir des mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,1}(\omega, T)$. Nous montrerons que N_{corr} augmente quand la température diminue. Les résultats obtenus via les mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ seront comparés. Les différences observées seront discutées.

Les données présentées ici sont toutes issues de mesures réalisées à l'équilibre, soit à $T > T_g$ sur du glycérol surfondu, soit à $T < T_g$ sur du glycérol vitreux après que le système ait atteint son état d'équilibre.

Ces résultats ont fait l'objet de deux articles :

[122] : Evidence of growing spatial correlations at the glass transition from nonlinear response experiments.

C. Crauste-Thibierge, C. Brun, F. Ladieu, D. L'Hôte, G. Biroli, and J.-P. Bouchaud, *Physical Review Letters*, **104**, 165703 (2010)

[137] : Nonlinear dielectric susceptibilities : accurate determination of the growing correlation volume in a supercooled liquid

C. Brun, F. Ladieu, D. L'Hôte, M. Tarzia, G. Biroli, and J.-P. Bouchaud, *Physical Review B*, **84**, 104204 (2011)

Plan du chapitre Ce chapitre est découpé en six parties. Dans la première partie, nous expliquerons comment il est possible de calculer N_{corr} à partir des mesures de χ_3 . La précision avec laquelle sont connus les différents paramètres intervenant dans ce calcul sera discutée. Dans la deuxième partie, les prédictions théoriques concernant les dépendances en température et en fréquence de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ seront présentées. Les limites de la comparaison aux résultats expérimentaux seront commentées. Dans la troisième partie, l'évolution en fréquence et en température de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ sera étudiée. Les résultats expérimentaux seront comparés aux prédictions théoriques. Il sera mis en évidence que, conformément aux prédictions théoriques, $\chi_{3,3}(\omega, T)$ a une forme piquée et qu'il est possible de ramener les courbes donnant $\chi_{3,3}(\omega, T)$ à une courbe maîtresse ne dépendant que de f/f_α . De plus, nous montrerons que le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} augmente quand la température diminue. Dans la quatrième partie, nous réaliserons une étude fine des écarts à la courbe maîtresse visibles lorsque l'on s'éloigne du maximum de $\chi_{3,3}(\omega, T)$. Nous verrons que les écarts à la courbe maîtresse visibles à hautes fréquences sont reliés au fait que contrairement à la prédiction théorique, l'exposant b qui caractérise la première décroissance en loi de puissance de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ dépend de la température. Les écarts à la courbe maîtresse visibles à basse fréquence sont quant à eux liés à la présence d'effets dits triviaux que les prédictions théoriques ne prennent pas en compte. Dans la cinquième partie, l'évolution en fréquence et en température de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ sera étudiée. Enfin, dans la sixième partie, nous comparerons les résultats obtenus via les mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,1}(\omega, T)$. L'importance relative des effets triviaux aux maxima de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ sera discutée. Nous verrons que la présence des effets triviaux peut expliquer les différences observées sur les dépendances en température des maxima de $|\chi_{3,3}(\omega, T)|$ et de $|\chi_{3,1}(\omega, T)|$ i.e. sur les dépendances en température du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} extraites des mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,1}(\omega, T)$.

3.1 Du signal mesuré à N_{corr}

Les mesures à $T > T_g$, i.e la grande majorité des mesures étudiées dans ce chapitre, ont été obtenues en utilisant un pont de mesure à deux échantillons (*cf* 2.3.2.3) tandis que les mesures à $T < T_g$ ont été prises avec un filtre en double T (*cf* 2.3.2.2). Dans cette section, nous nous concentrons sur la technique de pont de mesure à deux échantillons. Une analyse identique de la technique du filtre en double T est réalisée dans le chapitre 5 (*cf* 5.1). Ici, nous expliquons comment déduire N_{corr} à partir des tensions mesurées au premier et au troisième harmoniques avec un pont de mesure à deux échantillons. Nous verrons que les valeurs de N_{corr} calculées le sont à un facteur numérique inconnu près. Ensuite, la précision avec laquelle sont connus les différents paramètres intervenant dans ce calcul sera discutée.

3.1.1 Calcul de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ à partir de la tension mesurée

Considérons un condensateur contenant un matériau diélectrique caractérisé par sa permittivité relative ϵ_r et soumis à une excitation $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$. Comme nous l'avons vu précédemment (cf 2.1.1.1), ce dernier a une polarisation $P(t)$ qui s'écrit :

$$\frac{P(t)}{\epsilon_0} = \Re e[(E_0 \chi_1(\omega) + \frac{3}{4} E_0^3 \chi_{3,1}(\omega) + \dots) e^{-i\omega t}] + \Re e[\frac{1}{4} E_0^3 \chi_{3,3}(\omega) e^{-i3\omega t} + \dots] + \dots \quad (3.1)$$

où $\chi_{3,1}(\omega)$ et $\chi_{3,3}(\omega)$ sont respectivement les réponses non linéaires du diélectrique à la fréquence ω et à la fréquence 3ω .

Expérimentalement, il est plus aisé de mesurer le courant $I(t)$ traversant un condensateur soumis à un champ électrique de pulsation ω , que de mesurer la polarisation $P(t)$. Comme indiqué à la section 2.1.1.2, le courant $I(t)$ traversant un tel condensateur est donné par [123] :

$$I(t) = \Re e(\mathcal{I}(1\omega) e^{-i\omega t} + \mathcal{I}(3\omega) e^{-i3\omega t}) \quad (3.2)$$

Le courant à l'harmonique un $\mathcal{I}(1\omega)$ s'écrit comme la somme d'un terme linéaire $\mathcal{I}_{lin}(1\omega)$ dû à la susceptibilité diélectrique linéaire $\chi_1(\omega)$ et d'un terme non-linéaire $\mathcal{I}_{nonlin}(1\omega)$ dû à la susceptibilité diélectrique non linéaire $\chi_{3,1}(\omega)$. A la section 2.1.1.2, nous avons montré que, pour un condensateur de surface S et d'épaisseur e auquel on applique une tension V_{appl} , $\mathcal{I}_{nonlin}(1\omega)$ et $\mathcal{I}(3\omega)$ s'écrivent :

$$\mathcal{I}_{nonlin}(1\omega) = -i \frac{3}{4} \epsilon_0 S \omega \chi_{3,1}(\omega) \left(\frac{V_{appl}(1\omega)}{e} \right)^3 \quad (3.3)$$

$$\mathcal{I}(3\omega) = -i \frac{3}{4} \epsilon_0 S \omega \chi_{3,3}(\omega) \left(\frac{V_{appl}(1\omega)}{e} \right)^3 \quad (3.4)$$

D'autre part, lorsque le pont de mesure à deux échantillons est équilibré, les tensions mesurées au premier et au troisième harmoniques s'écrivent (cf 2.3.2.3) :

$$V_{nonlin}(1\omega) = \frac{\mathcal{I}_{nonlin}^{fin}(1\omega)}{y_{fin}(1\omega) + Y_{fin}(1\omega)} \times \left(1 - \left(\frac{e_{fin}}{e_{épais}} \right)^2 \right) \quad (3.5)$$

$$V(3\omega) = \frac{\mathcal{I}^{fin}(3\omega)}{y_{fin}(3\omega) + Y_{fin}(3\omega)} \times \left(1 - \left(\frac{e_{fin}}{e_{épais}} \right)^2 \right) \quad (3.6)$$

Avec $y_{fin} = \frac{1}{z_{fin}}$ et $Y_{fin} = \frac{1}{Z_{fin}}$ où z_{fin} est l'impédance montée en série avec l'échantillon fin et Z_{fin} est l'impédance de l'échantillon fin (se référer à la figure 2.16).

Nous déduisons des équations 3.3, 3.4, 3.5 et 3.6 les expressions reliant $\chi_{3,1}(\omega)$ et $\chi_{3,3}(\omega)$ aux courants mesurés $\mathcal{I}_{nonlin}(1\omega)$ et $\mathcal{I}(3\omega)$ et donc aux tensions mesurées $V_{nonlin}(1\omega)$ et $V(3\omega)$. Pour $\chi_{3,1}(\omega)$ nous avons :

$$\chi_{3,1}(\omega) = i \frac{4}{3} \frac{\mathcal{I}_{nonlin}^{fin}(1\omega)}{\epsilon_0 \omega S} \left(\frac{e_{fin}}{V_{appl}(1\omega)} \right)^3 \quad (3.7)$$

avec

$$\mathcal{I}_{nonlin}^{fin}(1\omega) = \frac{V_{nonlin}(1\omega)}{1 - \left(\frac{e_{fin}}{e_{\acute{e}pais}}\right)^2} \left(\frac{Z_{fin}(1\omega) + z_{fin}(1\omega)}{z_{fin}(1\omega)Z_{fin}(1\omega)} \right) \quad (3.8)$$

Et pour $\chi_{3,3}(\omega)$, nous avons :

$$\chi_{3,3}(\omega) = i \frac{4}{3} \frac{\mathcal{I}^{fin}(3\omega)}{\epsilon_0 \omega S} \left(\frac{e_{fin}}{V_{appl}(1\omega)} \right)^3 \quad (3.9)$$

avec

$$\mathcal{I}^{fin}(3\omega) = \frac{V(3\omega)}{1 - \left(\frac{e_{fin}}{e_{\acute{e}pais}}\right)^2} \left(\frac{Z_{fin}(3\omega) + z_{fin}(3\omega)}{z_{fin}(3\omega)Z_{fin}(3\omega)} \right) \quad (3.10)$$

Notons que $V_{appl}(1\omega)$ n'est pas la tension délivrée par la source mais la tension réellement appliquée à l'échantillon fin (*cf* 2.4.2.1).

Les équations 3.7, 3.8, 3.9 et 3.10 permettent le calcul des susceptibilités diélectriques non-linéaires $\chi_{3,1}(\omega)$ et $\chi_{3,3}(\omega)$ à partir de nos mesures de $V_{nonlin}(1\omega)$ et de $V(3\omega)$. Ces dernières ont été présentées à la section 2.4.2. Dans ce chapitre, nous analyserons les résultats obtenus pour $\chi_{3,1}(\omega)$ et $\chi_{3,3}(\omega)$. La précision avec laquelle les paramètres intervenant dans leurs calculs sont connus sera discutée dans la section 3.1.3.

3.1.2 De la tension mesurée à $N_{corr;3,1}K(\omega\tau_\alpha(T))$ et $N_{corr;3,3}H(\omega\tau_\alpha(T))$

A partir des relations 3.7 et 3.9 et de celle proposée par Biroli et Bouchaud [1] reliant la susceptibilité diélectrique non linéaire χ_3 au nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} , nous pouvons relier N_{corr} aux résultats de nos mesures. D'après la prédiction théorique de Biroli et Bouchaud explicitée à la section 1.5.3.1, nous pouvons écrire deux relations reliant respectivement $\chi_{3,1}(\omega, T)$ à $N_{corr;3,1}K(\omega\tau_\alpha(T))$ et $\chi_{3,3}(\omega, T)$ à $N_{corr;3,3}H(\omega\tau_\alpha(T))$:

$$\chi_{3,1}(\omega, T) \approx \frac{\epsilon_0(\chi_s(T))^2 a^3}{k_B T} N_{corr;3,1}(T) K(\omega\tau_\alpha(T)) \quad (3.11)$$

$$\chi_{3,3}(\omega, T) \approx \frac{\epsilon_0(\chi_s(T))^2 a^3}{k_B T} N_{corr;3,3}(T) H(\omega\tau_\alpha(T)) \quad (3.12)$$

où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide, $\chi_s(T)$ la susceptibilité linéaire statique, k_B la constante de Boltzmann, a^3 le volume moléculaire, $\tau_\alpha(T)$ le temps de relaxation, $K(\omega\tau_\alpha(T))$ et $H(\omega\tau_\alpha(T))$ sont des fonctions d'échelle dont le comportement en fréquence et en température a été prédit par Tarzia *et al*, *cf* référence [138] et section 3.2. Comme expliqué à la section 3.2, les hypothèses nécessaires pour mener à bien le calcul sont loin de correspondre à la situation expérimentale. De plus, comme les fonctions complexes $K(\omega\tau_\alpha(T))$ et $H(\omega\tau_\alpha(T))$ contiennent des facteurs numériques inconnus, nous calculerons les valeurs de $N_{corr;3,1}$ et $N_{corr;3,3}$ à un facteur numérique près. A priori, ce dernier n'est pas le même pour $N_{corr;3,1}$ et $N_{corr;3,3}$. Enfin, notons que les quantités $N_{corr;3,1}$ et $N_{corr;3,3}$

font bien entendu référence à la même quantité physique N_{corr} . Je ne distingue ces deux quantités que pour la clarté de l'exposé.

Le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées $N_{corr;3,1}$ et $N_{corr;3,3}$ peut donc être calculé à partir des mesures réalisées à l'harmonique un et à l'harmonique trois :

$$N_{corr;3,1}(T)K(\omega\tau_\alpha(T)) \approx i \frac{4}{3} \frac{e_{fin}^3}{(\epsilon_0)^2(\chi_s(T))^2 a^3 S} \frac{k_B T}{\omega} \frac{\mathcal{I}_{nonlin}^{fin}(1\omega)}{(V_{appl}(1\omega))^3} \quad (3.13)$$

$$N_{corr;3,3}(T)H(\omega\tau_\alpha(T)) \approx i \frac{4}{3} \frac{e_{fin}^3}{(\epsilon_0)^2(\chi_s(T))^2 a^3 S} \frac{k_B T}{\omega} \frac{\mathcal{I}^{fin}(3\omega)}{(V_{appl}(1\omega))^3} \quad (3.14)$$

Les résultats obtenus sont discutés dans les sections 3.3 à 3.6. A l'origine, l'expérience permettant de mesurer les susceptibilités diélectriques non linéaires a été conçue pour mesurer $\chi_{3,3}(\omega, T)$, c'est pourquoi les premières données obtenues ont été celles liées à $\chi_{3,3}(\omega, T)$. De plus, nous disposons de plus de mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ que de $\chi_{3,1}(\omega, T)$. De ce fait, nous étudierons en premier les résultats des mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$.

Dans les sections 3.3 à 3.6, nous analyserons les résultats de nos mesures en terme de susceptibilités diélectriques non linéaires adimensionnées. Elles sont notées $X_{3,1}(\omega, T)$ et $X_{3,3}(\omega, T)$ et sont données par les formules suivantes :

$$X_{3,1}(\omega, T) = \frac{\chi_{3,1}(\omega, T)}{\frac{\epsilon_0(\chi_s(T))^2 a^3}{k_B T}} \quad (3.15)$$

$$X_{3,3}(\omega, T) = \frac{\chi_{3,3}(\omega, T)}{\frac{\epsilon_0(\chi_s(T))^2 a^3}{k_B T}} \quad (3.16)$$

Selon la prédiction théorique de Bouchaud et Biroli et d'après les équations 3.12 et 3.11, $X_{3,1}(\omega, T)$ est égal au produit $N_{corr;3,1}K(\omega\tau_\alpha(T))$ et $X_{3,3}(\omega, T)$ est égal au produit $N_{corr;3,3}H(\omega\tau_\alpha(T))$.

3.1.3 Précision de la mesure et des paramètres

Le calcul de $X_{3,1}(\omega, T)$ et de $X_{3,3}(\omega, T)$ à partir des tensions mesurées au premier et au troisième harmoniques, en utilisant un pont de mesure à deux échantillons, nécessite de prendre en compte différents paramètres. Certains, comme l'impédance, dépendent de la température et de la fréquence tandis que d'autres, tel que la surface, dépendent seulement du type d'échantillon considéré. Nous avons réalisé trois séries d'expériences successives, chaque série utilisait un type d'échantillon différent. La raison de cela est expliquée à la section 2.2.1.2 pour la partie technique et à la section 2.1.1.2 pour la motivation physique. Les caractéristiques de chaque type de condensateur sont rappelées dans le tableau ci-dessous :

Nature des électrodes	Type d'espaceur	Epaisseurs
Cuivre recouvert d'or	Pastilles de mylar	19.0 et 41.0 μm
Cuivre recouvert d'or	Plots de résine	12.05 et 26.13 μm
Acier	Couronne de mylar	8.25 et 26.90 μm

3.1.3.1 Précision de la mesure

Nous allons voir que malgré la présence de sources d'incertitudes, les résultats obtenus via les trois séries de mesures sont en bon accord. Ceci souligne la robustesse de nos mesures malgré la difficulté de l'expérience. Cette difficulté provient d'une part de l'ordre de grandeur des signaux non-linéaires mesurés. En effet, comme il a été montré à la section 2.1.3, les signaux non-linéaires dûs à $\chi_{3,1}(\omega)$ et $\chi_{3,3}(\omega)$ sont 10^5 fois plus petits que le signal linéaire dû à $\chi_1(\omega)$. D'autre part, d'après les prédictions théoriques, les quantités les plus importantes à déterminer avec précision sont les maxima de $|X_{3,1}(\omega)|$ et de $|X_{3,3}(\omega)|$ car elles sont directement reliées au nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} . Or, comme l'illustre la figure 3.1, à une température donnée, les maxima de $|X_{3,1}(\omega)|$ et du module de la tension non-linéaire mesurée à l'harmonique un $|V_{nonlin}(1\omega)|$ ne coïncident pas. Une figure analogue peut être tracée pour $|X_{3,3}(\omega)|$ et $|V(3\omega)|$. Il est donc essentiel que les mesures de $V_{nonlin}(1\omega)$ et de $V(3\omega)$ soient précises même loin de leurs maxima. Grâce à la diminution progressive de l'épaisseur de l'échantillon fin, la meilleure précision a été atteinte pour les séries de mesures n°2 et 3. En effet, dans les cas les moins favorables, les erreurs relatives sur les tensions mesurées sont de $\pm 2.5\%$ pour le module et de 10° pour la phase. Ceci nous a permis d'étudier finement la dépendance en fréquence de $X_{3,3}(\omega, T)$ loin du maximum de $V(3\omega)$.

3.1.3.2 Précision avec laquelle sont connus les paramètres

Etudions maintenant la précision avec laquelle sont connus les différents paramètres qui interviennent dans le calcul de $X_{3,1}(\omega, T)$ et de $X_{3,3}(\omega, T)$. Notons que les erreurs sur la température T et sur la tension réellement appliquée à l'échantillon $V_{appl}(1\omega)$ sont négligeables. Nous allons maintenant discuter de la précision avec laquelle sont connus l'impédance $Z(\omega)$, le volume moléculaire a^3 , la surface S , l'épaisseur e ainsi que la susceptibilité linéaire statique $\chi_s(T)$. Pour finir, nous discuterons brièvement la difficile question du champ local.

Impédance Comme il est expliqué dans la section 2.1.1.2, quelque soit l'harmonique considéré, chaque condensateur de glycérol équivaut à une source idéale de courant $\mathcal{I}(\omega)$ - contenant la réponse non-linéaire - montée en parallèle avec une impédance $Z(\omega)$. Cette impédance $Z(\omega)$ est mesurée en appliquant, à un seul échantillon à la fois, une tension $V_S(\omega)$ (cf figure 2.14 pour plus de détails) et en mesurant la réponse obtenue à la même fréquence que l'excitation. Ainsi, pour obtenir $Z(1\omega)$ nous travaillons donc à la fréquence $f = \omega/(2\pi)$ et pour calculer $Z(3\omega)$ nous prenons $f = (3\omega)/(2\pi)$. Ceci revient à mesurer la réponse linéaire $\chi_1(\omega)$.

La susceptibilité linéaire est reliée à la constante diélectrique du condensateur via la relation suivante :

$$\chi_1 = \epsilon - 1 \quad (3.17)$$

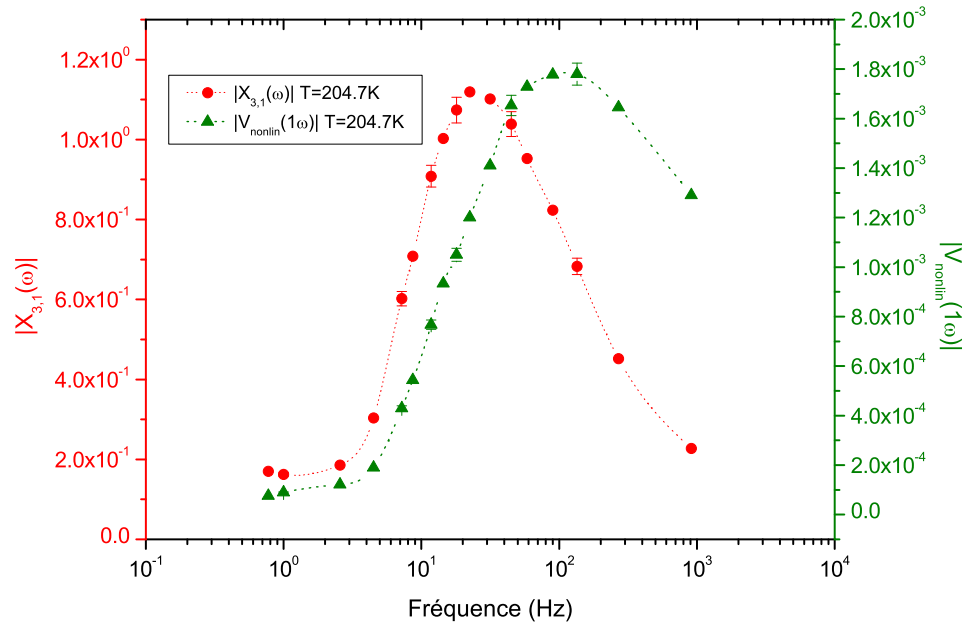


FIGURE 3.1 – **Du signal mesuré à $X_{3,1}(\omega)$ pour $T=204.7K$.** A une température donnée, la technique de mesure utilisant le pont à deux échantillons permet de mesurer $V_{nonlin}(1\omega)$ en fonction de la fréquence de la tension appliquée à l'échantillon fin ($|V_{appl}| = 23V$, rapport du pont= 1/9). A partir de ces données et des équations données dans les sections 3.1.1 et 3.1.2, il est possible de calculer $X_{3,1}(\omega)$. Sur ce graphe, le module de $X_{3,1}(\omega)$ symbolisé par des ronds rouges est porté sur l'axe de gauche tandis que le module de $V_{nonlin}(1\omega)$ symbolisé par des triangles verts est porté sur l'axe de droite. Il est intéressant de noter que leur maxima ne coïncident pas. Ceci accroît la difficulté de la mesure du maximum de $|X_{3,1}(\omega)|$.

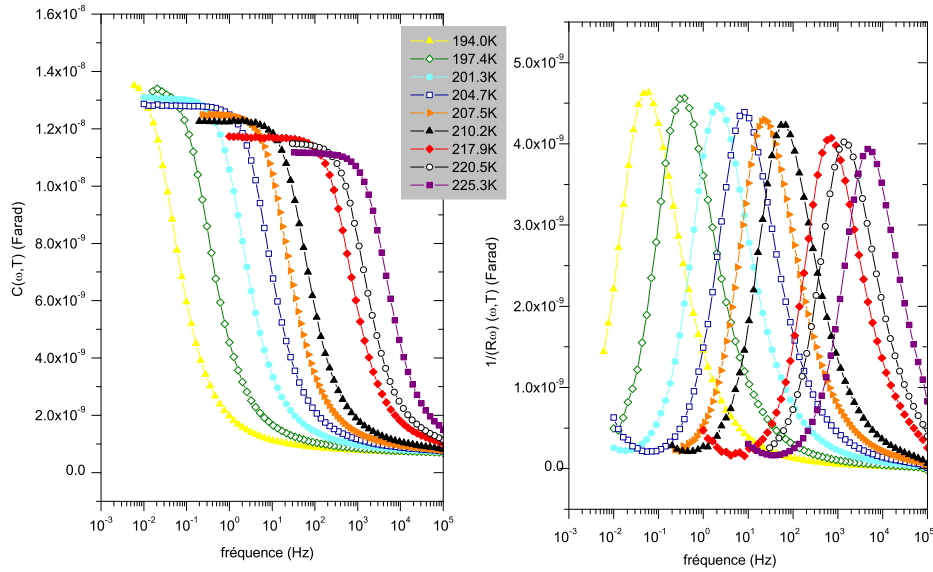


FIGURE 3.2 – *Dépendance en fréquence de $C(\omega)$ et de $1/R\omega$ à différentes températures, C étant la capacité et R la résistance équivalentes de l'échantillon de $12\mu\text{m}$ d'épaisseur. L'échantillon est constitué de deux électrodes en cuivre maintenues espacées par des plots de résine lithographiés. La mesure de $C(\omega)$ et de $1/R\omega$ permet le calcul de l'impédance de l'échantillon ainsi que de ΔC et donc de l'épaisseur de l'échantillon. Les symboles sont communs aux deux graphes.*

avec $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$. ϵ' est reliée à la partie capacitive du condensateur et ϵ'' à la partie dissipative par les équations :

$$\epsilon'(\omega) = \frac{e}{S\epsilon_0} C(\omega) \quad (3.18a)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{e}{S\epsilon_0} \frac{1}{R\omega} \quad (3.18b)$$

où e est l'épaisseur du condensateur, S sa surface, $C(\omega)$ sa capacité équivalente et R sa résistance équivalente. Nous définissons τ_α par la relation $\tau_\alpha = \frac{1}{2\pi f_\alpha}$ où f_α est la fréquence correspondant au maximum de $\epsilon''(\omega)$. La position de ce maximum dépend très fortement de la température : il se décale de 15 ordres de grandeur sur 100 K. Ainsi la mesure de ϵ'' , nous permet de déterminer la fréquence de relaxation f_α , en repérant la position de ce maximum à la température de travail. Nous estimons que f_α est déterminée à 3% près. Dans la suite, les mesures seront souvent tracées en fonction du rapport f/f_α . La dépendance en fréquence de C et de $1/R\omega$ à différentes températures est représentée sur la figure 3.2. Ces données permettent le calcul de $Z(\omega)$ à 3% près.

Volume moléculaire Nous l'avons calculé à partir des mesures de densité [139] en fonction de la température. En effet, la masse volumique du glycérol ρ_{gly} est reliée au

volume moléculaire a^3 via la formule suivante :

$$\rho_{gly}(T) = \frac{M}{N_A a^3(T)} \quad (3.19)$$

Avec M la masse molaire du glycérol et N_A le nombre d'Avogadro. Les mesures de [139] étant considérées comme fiables, l'éventuelle erreur commise est considérée comme négligeable. Notons que $a^3(T)$ varie très faiblement avec la température. En effet, a^3 diminue d'environ 2% entre 194K et 225.2K.

Surface Les surfaces des électrodes i.e des miroirs de cuivre ou d'acier sont connues à mieux que 1% par les constructeurs. Les surfaces des espaceurs (pastilles de mylar, plots de résine ou couronne de mylar) sont elles connues à quelques pourcents près, mais elles ne représentent qu'une faible fraction de la surface totale donc leur erreur ne joue pas. La valeur de la surface est la même pour toute une série de mesures effectuées avec les mêmes condensateurs. Pour une série de mesures donnée, l'éventuelle erreur commise est donc systématique et n'est pas gênante pour l'étude de la croissance de N_{corr} . De plus, comme le montre la figure 3.3, les mesures des séries n°2 et 3 sont en bon accord. L'éventuelle erreur commise sur la détermination de la surface des condensateurs est donc négligeable lors de la comparaison des données issues de deux séries de mesures différentes.

Epaisseur L'épaisseur des condensateurs est le paramètre le plus délicat à déterminer. Elle est calculée à partir des mesures de la capacité équivalente $C(\omega)$ des échantillons. L'épaisseur e est donnée par la formule suivante :

$$e = \epsilon_0 S \frac{\epsilon'(0) - \epsilon'(\infty)}{\Delta C} \equiv \epsilon_0 S \frac{\chi_s}{\Delta C} \quad (3.20)$$

Où $\Delta C = C(\omega \rightarrow 0) - C(\omega \rightarrow \infty)$. La valeur de $C(\omega \rightarrow \infty)$ est indépendante de la température et est principalement dûe aux degrés de liberté très rapides du glycérol. Par contre, la valeur de $C(\omega \rightarrow 0)$ augmente lorsque la température diminue et est dûe aux degrés de liberté lents du glycérol participant à la transition vitreuse. La mesure de $C(\omega \rightarrow 0)$ nécessite de bien connaître la capacité à basse fréquence, ce qui est très long à basse température. Nous avons ajusté la loi d'Havriliak-Negami [140] sur les mesures linéaires effectuées avant chaque mesure non-linéaire. Appliquée à la capacité équivalente $C(\omega)$ de l'échantillon, la loi s'écrit :

$$C(\omega) = C(\omega = \infty) + \frac{C(0) - C(\infty)}{(1 + (i\omega\tau_\alpha)^{\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}}} \quad (3.21)$$

Il est ainsi possible d'accéder à $C(\omega \rightarrow 0)$ avec une précision d'environ 2 à 3%. Cela peut paraître très précis mais il faut souligner le fait que si l'épaisseur e est calculée à 3% près, cela signifie que $X_{3,1}(\omega, T)$ et $X_{3,3}(\omega, T)$ sont déterminées à 10% près car dans le calcul de $X_{3,1}(\omega, T)$ et $X_{3,3}(\omega, T)$ l'épaisseur e joue au cube. Ceci signifie que si pour un échantillon de $18.43\mu m$ d'épaisseur réelle, nous estimons l'épaisseur à $19\mu m$, nous aurons 10% d'erreur sur $X_{3,1}(\omega, T)$ et $X_{3,3}(\omega, T)$. C'est ce qui c'est produit lors de la première

série de mesure. En effet, nous observons 10% de différence entre les valeurs de $X_{3,3}(\omega, T)$ de la série n°1 et celles des séries n°2 et 3. Par contre, comme le montre la figure 3.3, les séries de mesure n°2 et 3 sont en très bon accord. Notons aussi que comme cette erreur sur e est la même pour tous les résultats d'une série de mesure, *les dépendances en température de N_{corr} extraites des trois séries de mesures sont identiques si les données sont normalisées à 1 à une température de référence* (par exemple $T = 204.5K$ cf figure 3.11).

Comme il est raisonnable de penser que la valeur de e ne dépend pas de la température, ΔC suit la loi suivante, avec T en Kelvins :

$$\Delta C(T) = \frac{11094}{T - 60.62} \frac{\epsilon_0 S}{e} \quad (3.22)$$

Nous en déduisons que la susceptibilité linéaire statique $\chi_s(T)$ vaut :

$$\chi_s(T) = \frac{11094}{T - 60.62} \quad (3.23)$$

Cette loi est compatible avec les données de Lunkenheimer [7] ainsi qu'avec celles de Richert [45]. En effet, ce dernier trouve $\chi_s = 71.8$ à $T=213K$ alors que notre loi donne $\chi_s = 72.8$. L'erreur absolue sur χ_s est donc de l'ordre de 1%.

Enfin, il est intéressant de noter que le bon accord entre les résultats des séries n°2 et 3 suppose que la mesure de χ_3 à l'équilibre ne dépend pas de l'ensemble thermodynamique considéré. En effet, dans la seconde série de mesures, les électrodes étant maintenues espacées par des plots de résine lithographiés, le glycérol peut entrer et sortir librement du condensateur lorsque la température varie afin d'équilibrer sa pression. Lorsque la pression P et la température T ont atteints leurs valeurs d'équilibre, nous travaillons à μPT constants, μ étant le potentiel chimique. Tandis que dans la troisième série de mesure, le rôle d'espaceur est assurée par une couronne de mylar. Le nombre de molécules N de glycérol présentes dans le condensateur ne varie donc pas lorsque la température varie. De plus, le volume du condensateur varie peu sous l'effet des dilatations thermiques : $\frac{\Delta V}{V} = 3.10^{-4}/K$. Nous pouvons donc considérer que, dans ce cas, nous travaillons à NVT constant. Le fait que χ_3 ne dépende pas de l'ensemble thermodynamique peut-être considéré comme allant de soi car N_{corr} ne doit pas en dépendre non plus. Toutefois, ce résultat n'est pas si trivial car comme l'ont montré L. Berthier *et al* dans [116] et [117], la susceptibilité dynamique χ_4 définie à la section 1.5.1 dépend elle de l'ensemble thermodynamique considéré.

Champ local Etudions maintenant la difficile question du champ local. Le champ électrique local est le champ électrique microscopique ressenti par les molécules de glycérol. Il dépend donc non seulement du champ extérieur appliqué mais aussi du champ rayonné sur une molécule donnée par le moment dipolaire de toutes les molécules de l'échantillon. L'effet des molécules voisines de la molécule considérée est particulièrement délicat à calculer car les molécules de glycérol sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène. De ce fait, il est nécessaire de prendre en compte la structure du glycérol dans le calcul du champ local [141–143]. A fréquence nulle, le calcul du champ

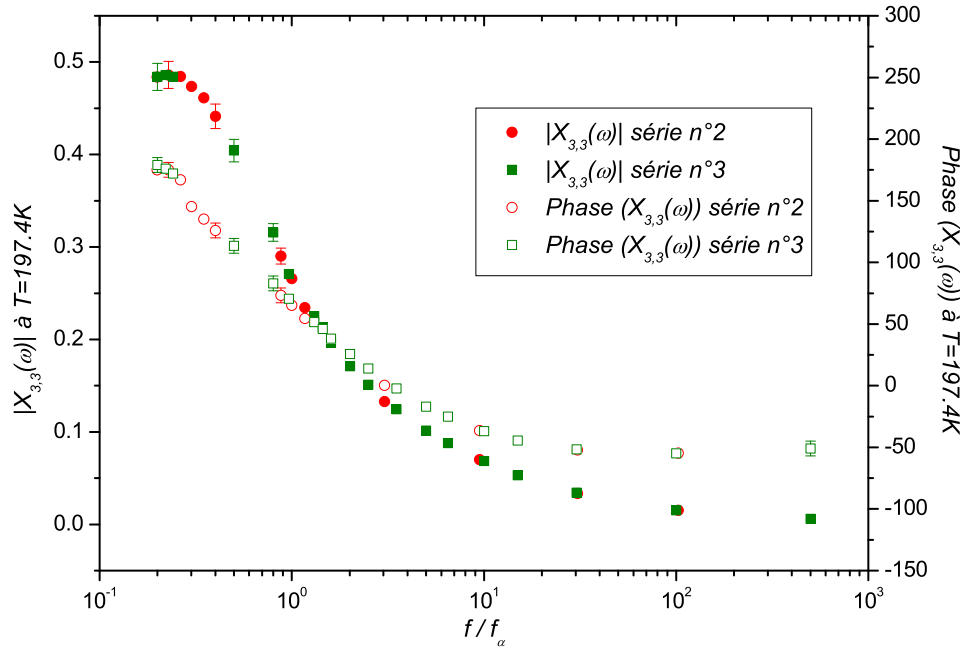


FIGURE 3.3 – **Accord sur $X_{3,3}(\omega)$ à $T=197.4K$ entre les séries de mesures n°2 et 3 réalisées sur deux types d'échantillons différents.** Dans la série n°2, les électrodes sont maintenues espacées par des plots de résine lithographiés. Dans la série n°3 le rôle d'espaceur est assurée par une couronne de mylar. Les ronds rouges représentent les données de la série n°2 et les carrés verts ceux de la série n°3. Les symboles pleins font référence au module de $X_{3,3}(\omega)$ porté sur l'axe de gauche et les symboles vides à la phase de $X_{3,3}(\omega)$ portée sur l'axe de droite. Les valeurs obtenues pour $X_{3,3}(\omega)$ via les séries de mesure n°2 et 3 sont en très bon accord. Ceci montre que la valeur de l'épaisseur est bien contrôlée et souligne la robustesse de nos mesures.

local est possible moyennant certaines hypothèses sur les angles et le nombre de liaisons hydrogène qu'une molécule a avec ses voisines. Or, ces paramètres géométriques ne sont pas connus avec précision pour le glycérol surfondu [144]. A fréquence finie, le calcul de champ local est très compliqué [145] et met en œuvre des hypothèses dont la pertinence est difficile à apprécier [146, 147]. Nous ne calculerons donc pas le champ local dans le glycérol surfondu. Notons cependant, qu'à fréquence nulle, les travaux de Kirkwood [141] montrent qu'il existe une relation de proportionnalité entre le champ appliqué à l'échantillon et le champ local et que d'après Booth [143] le rapport entre champ local et champ appliqué ne dépend que faiblement de la température.

Soulignons que le fait de ne pas calculer le champ local ne pose pas de problème lors du calcul de χ_3 à partir des mesures non-linéaires car dans ce calcul, seul le champ appliqué intervient. Cependant cela rend la comparaison quantitative de nos mesures à des modèles microscopiques délicate. En effet, dans ces modèles il faudrait, en toute rigueur, prendre en compte le champ local. Il faudra donc garder en mémoire la difficulté du calcul du champ local lors de la comparaison de nos mesures aux prédictions théoriques, réalisées dans le cadre de la théorie de couplage de mode, dans les sections suivantes. De plus, pour modéliser les effets dits triviaux, i.e les effets non-linéaires qui ne sont pas induits par les corrélations vitreuses, nous utiliserons le seul modèle prédisant la dépendance fréquentielle de ces effets ; modèle qui néglige explicitement les effets de champ local [145]. Enfin, remarquons que le champ local ne jouera aucun rôle lorsque nos données expérimentales seront comparées aux calculs menés dans le cadre du Box Model *cf* section 4.3.

Conclusion Les erreurs commises sur la température T , la tension réellement appliquée à l'échantillon $V_{appl}(1\omega)$, le volume moléculaire a^3 , ainsi que la surface S sont négligeables. De plus, il n'est pas nécessaire de connaître le champ local pour calculer χ_3 à partir des mesures de $I(t)$. L'impédance $Z(\omega)$ et la susceptibilité linéaire statique χ_s sont connues avec une bonne précision. L'incertitude sur $X_{3,1}(\omega, T)$ et $X_{3,3}(\omega, T)$ est donc dominée par celles provenant des mesures de $V_{nonlin}(1\omega)$ et $V(3\omega)$ ainsi que par celle provenant de la détermination de l'épaisseur e . Comme le montre la figure 3.3, les séries de mesures n°2 et 3 sont en bon accord. L'erreur relative sur $X_{3,1}(\omega, T)$ et $X_{3,3}(\omega, T)$ est de 6% pic à pic, i.e. $\pm 3\%$, et de 12° sur la phase.

3.2 Prédictions théoriques

Dans cette section, nous allons nous intéresser aux prédictions théoriques de Tarzia *et al* [138] concernant les dépendances en température et en fréquence de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et $\chi_{3,3}(\omega, T)$. Initialement, ces prédictions portaient seulement sur la dépendance en température et en fréquence de $\chi_{3,3}(\omega, T)$. Nous allons voir qu'elles peuvent être élargies à la dépendance en fréquence et en température de $\chi_{3,1}(\omega, T)$. Tous les détails des calculs ne seront pas exposés car cela a été fait dans [138] pour $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et que le calcul est similaire pour $\chi_{3,1}(\omega, T)$. Par contre les hypothèses ainsi que certaines des principales étapes de calcul seront résumées. Pour commencer, nous allons établir les deux relations

à partir desquelles les travaux théoriques sont menés. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux prédictions théoriques concernant $\chi_{3,3}(\omega, T)$ puis à celles concernant $\chi_{3,1}(\omega, T)$. Ensuite, les limites de la comparaison aux résultats expérimentaux seront commentées. Pour conclure, nous résumerons les principales prédictions théoriques que nous avons testées expérimentalement. En première lecture, le lecteur peut donc se rendre directement à la section 3.2.5.

Notons que les calculs résumés ici le seront en utilisant les mêmes notations que Tarzia *et al* dans [138]. Quelques unes de ces notations diffèrent de celles utilisées dans [122]. C'est pourquoi, nous concluerons les sections 3.2.2 et 3.2.3 en indiquant comment s'écrivent les prédictions théoriques avec les notations de [122]. Ce sont ces notations que nous utiliserons lorsque nous chercherons à comparer les prédictions théoriques à nos résultats expérimentaux.

3.2.1 Susceptibilités non linéaires et fonction de réponse

Pour commencer, nous allons établir les deux relations à partir desquelles les travaux théoriques sont menés. Conformément aux notations de [138], $\chi_{3,3}(\omega, T)$ sera notée $\chi_3(\omega, T)$.

Polarisation En présence d'un champ électrique $\mathbf{E}(t) = E \cos(\omega t) \mathbf{z}$ où \mathbf{z} est le vecteur unitaire de la direction z , et tant que les effets non-linéaires restent faibles devant la réponse linéaire, la polarisation $P(t, E)$ d'un condensateur s'écrit :

$$P(t, E) = P_1(t)E + P_3(t)E^3 + O(E^5) \quad (3.24)$$

Dans cette équation, nous avons tenu compte de la symétrie « haut/bas » : P est une fonction impaire de E i.e. $P(t, -E) = -P(t, E)$. De plus, nous pouvons réécrire $P(t, E)$ sous la forme :

$$P(t, E) = E \Re(\chi_1(\omega)e^{i\omega t}) + \frac{E^3}{4} \Re(\chi_{1,2}(\omega)e^{i\omega t} + \chi_3(\omega)e^{3i\omega t}) + O(E^5) \quad (3.25)$$

Avec $\chi_{1,2} = 3\chi_{3,1}$.

Fonctions de corrélation et de réponse De même, les fonctions de corrélation et de réponse $C(t, t')$ et $R(t, t')$ peuvent être développées en série de puissance de E . Ces fonctions sont des fonctions paires de E . Elles s'écrivent :

$$C(t, t') = C_0(t, t') + C_2(t, t')E^2 + O(E^4) \quad (3.26)$$

$$R(t, t') = R_0(t, t') + R_2(t, t')E^2 + O(E^4) \quad (3.27)$$

C_0 et R_0 sont les fonctions de corrélation et de réponse non perturbées, i.e. celles correspondant à la limite $E \rightarrow 0$. Elles sont reliées par le théorème de fluctuation-dissipation et à l'équilibre, elles dépendent seulement de $\tau = t - t'$. $C_2(t, t')$ et $R_2(t, t')$ sont les

fonctions de corrélation et de réponse au second ordre. Pour ces deux fonctions, ni le théorème de fluctuation-dissipation, ni l'invariance par translation du temps, ne peuvent s'appliquer. $R_2(t, t')$ s'écrit :

$$R_2(t, t') = \frac{1}{2} \int_{t_1, t_2} dt_1 dt_2 \frac{\delta^2 R(t, t')}{\delta E(t_1) \delta E(t_2)} \Big|_{E=0} \cos(\omega t_1) \cos(\omega t_2) \quad (3.28)$$

Or le noyau qui apparaît dans l'intégrale ci-dessus vérifie la propriété d'invariance par translation du temps. En utilisant cette invariance et en écrivant les cosinus à l'aide d'exponentielles complexes, $R_2(t, t')$ peut s'écrire sous la forme :

$$R_2(t, t') = r_0^{(\omega)}(t - t') + (e^{i\omega(t+t')} r_1^{(\omega)}(t - t') + c.c.) \quad (3.29)$$

Où la notation c.c. signifie complexe conjugué.

Liens entre $\chi_3(\omega)$, $\chi_{1,2}(\omega)$ et $R_2(t, t')$ Par définition, la polarisation $P(t)$ est donnée par le produit de convolution de la fonction de réponse avec le champ extérieur :

$$P(t) = \int_{-\infty}^t dt' R(t, t') E(t') \quad (3.30)$$

De ce fait, en utilisant les équations 3.24 et 3.27, nous obtenons :

$$EP_3(t) = \int_{-\infty}^t dt' R_2(t, t') E(t') \quad (3.31)$$

D'après cette équation et l'équation 3.29, $P_3(t)$ peut s'écrire sous la forme :

$$P_3(t) = \Re \left\{ e^{i\omega t} \left(\tilde{r}_0^{(\omega)}(\omega) + \tilde{r}_1^{(\omega)}(0) \right) + e^{3i\omega t} \tilde{r}_1^{(\omega)}(2\omega) \right\} \quad (3.32)$$

Où $\tilde{r}_0^{(\omega)}(\omega')$ et $\tilde{r}_1^{(\omega)}(\omega')$ sont les semi-transformées de Fourier par rapport à τ à la fréquence ω' des coefficients $r_0^{(\omega)}(\tau)$ et $r_1^{(\omega)}(\tau)$ apparaissant dans l'équation 3.29. L'équation 3.32 nous permet d'établir deux relations générales entre $\chi_3(\omega)$ et $\chi_{1,2}(\omega)$ et les transformées de Fourier de $r_n^{(\omega)}(\tau)$:

$$\chi_3(\omega) = 4\tilde{r}_1^{(\omega)}(2\omega) = 4 \int_0^\infty d\tau e^{-2i\omega\tau} r_1^{(\omega)}(\tau) \quad (3.33)$$

$$\chi_{1,2}(\omega) = 4 \left(\tilde{r}_0^{(\omega)}(\omega) + \tilde{r}_1^{(\omega)}(0) \right) = 4 \int_0^\infty d\tau e^{-i\omega\tau} r_0^{(\omega)}(\tau) + 4 \int_0^\infty d\tau r_1^{(\omega)}(\tau) \quad (3.34)$$

C'est à partir de ces deux dernières équations que les prédictions théoriques de Tarzia *et al* ont été établies.

3.2.2 Prédictions théoriques concernant $\chi_{3,3}(\omega, T)$

Nous allons maintenant nous intéresser aux prédictions théoriques concernant $\chi_{3,3}(\omega, T)$. Nous rappelons que conformément aux notations de [138], $\chi_{3,3}(\omega, T)$ sera notée $\chi_3(\omega, T)$. Dans un premier temps, nous présenterons les prédictions théoriques qui nécessitent le moins d'hypothèses i.e. celles concernant les basses fréquences. Puis nous expliciterons des prédictions plus précises qui nécessitent, elles, de se placer dans le cadre de la théorie de couplage des modes (*cf* 1.4.3.2).

Limite des basses fréquences Le régime des basses fréquences est défini par $\omega\tau_\alpha \ll 1$. Dans ce régime, deux hypothèses sont nécessaires. La première est l'existence d'une relation de fluctuation-dissipation généralisée entre les fonctions de réponse et de corrélation du second ordre. Cela provient du fait que à la limite des basses fréquences, le système réagissant beaucoup plus vite que n'évolue le champ, il est comme à l'équilibre en présence d'un champ constant. La seconde est que la susceptibilité diélectrique linéaire $\chi_1(\omega)$ satisfasse le principe de superposition temps-température, si ce n'est exactement, au moins en bonne approximation. Ce principe est assez bien vérifié expérimentalement autour de $\omega\tau_\alpha$ d'ordre 1. Il est exactement vérifié dans le régime α de la théorie de couplage de mode i.e. quand le système approche le point critique dynamique. Sous ces deux hypothèses, les auteurs de [138] aboutissent à :

$$r_1^{(\omega)}(\tau) = -\frac{\kappa}{4T^2} \frac{\partial \chi_T(\tau)}{\partial \tau} \quad (3.35)$$

avec κ une fonction qui varie doucement avec la température : $\kappa = \frac{\partial \tau_\alpha}{\partial E^2} / \frac{\partial \tau_\alpha}{\partial T}$. En utilisant l'équation 3.33, nous pouvons obtenir une relation reliant $\chi_3(\omega)$ et $\hat{\chi}_T(2\omega) = T^2 \frac{\partial \chi_1(2\omega)}{\partial T}$. Or, la quantité $T\hat{\chi}_T(\omega)$ a été utilisée pour estimer le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} dans différents corps (*cf* section 1.5.2). Nous obtenons :

$$\Im(\chi_3(\omega)) \approx \frac{\kappa\omega}{T^2} \hat{\chi}_T(2\omega) \quad (3.36)$$

D'une façon plus générale, Tarzia *et al* [138] montrent que nous pouvons écrire :

$$\chi_3(\omega) \approx \kappa \frac{\partial \chi_1(2\omega)}{\partial T} \quad (3.37)$$

Cette relation est importante car elle relie $\chi_3(\omega)$ à $\hat{\chi}_T(2\omega)$ ce qui explique pourquoi ces deux quantités peuvent être utilisées pour mesurer la dépendance en température du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} . *A priori, cette relation n'est strictement valable qu'à la limite des basses fréquences. Cependant, tant que le principe de superposition temps-température fonctionne, la validité de cette relation devrait pouvoir être étendue à tous les domaines de fréquences à conditions que l'on ne retienne que le terme critique (i.e. le terme singulier).* Cela a été vérifié par Tarzia *et al* [138] dans le cadre de la théorie de couplage de modes.

Hautes fréquences Au delà de la limite des basses fréquences, les hypothèses précédentes ne suffisent plus et les calculs de [138] ont été menés dans le cadre de la théorie de couplage de modes. Ces calculs ne seront pas reproduits ici. Ils ont permis de vérifier que l'expression 3.37 qui dérive de l'analyse à basses fréquences est valide dans tout le régime de fréquence à condition que le principe de superposition temps-température fonctionne et que l'on n'étudie que le terme singulier de $\chi_3(\omega, T)$. De plus, ils ont permis de déterminer le comportement critique complet de $\chi_3(\omega, T)$ tel qu'il est représenté sur la figure 3.4 :

- A la limite des basses fréquences, $|\chi_3(\omega)|$ n'est pas nul mais bien plus petit que la valeur de $\max_\omega(\chi_3(\omega))$ lorsque T est proche de T_{MCT} , T_{MCT} étant la température critique de la théorie de couplage de modes.

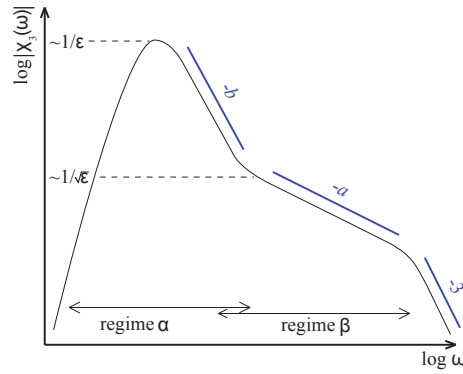


FIGURE 3.4 – **Comportement en fréquence de $\log|\chi_3(\omega)|$ prédit par Tarzia et al.** (Dans nos notations, il s'agit du comportement en fréquence de $\log(|\chi_{3,3}(\omega)|)$). $\chi_3(\omega)$ a une forme piquée. Son maximum est atteint pour $\omega\tau_\alpha$ de l'ordre de $1/2$. A droite du pic, trois lois de puissance se succèdent. Les deux premières correspondent aux régime α et β . La troisième, observable seulement à très hautes fréquences, correspond à la limite des dipôles isolés. Une figure analogue pourrait être tracée pour $\log|\chi_{3,1}(\omega)|$ à la différence près que l'on s'attend à ce que $\chi_{3,1}(\omega)$ atteigne son maximum en $\omega\tau_\alpha$ de l'ordre de 1. D'après [138].

- Dans le régime α , i.e. lorsque $\omega \approx 1/\tau_\alpha \approx \epsilon^{1/2a+1/2b}/\tau_0$ avec $\epsilon = T - T_{MCT}$, $\chi_3(\omega)$ est piquée. Son maximum, dont l'amplitude croît comme $1/\epsilon$, est atteint pour $\omega\tau_\alpha$ de l'ordre de $1/2$. Ensuite, $\chi_3(\omega)$ décroît en suivant une loi de puissance en ω^{-b} . Dans le régime α , $\chi_3(\omega)$ s'écrit sous la forme : $\chi_3(\omega) = (1/\epsilon)\mathcal{G}(\omega\tau_\alpha)$ où \mathcal{G} est une fonction d'échelle.
- A la jonction entre les régimes α et β , $\chi_3(\omega)$ est de l'ordre de $1/\sqrt{\epsilon}$.
- Dans le régime β , i.e. lorsque $\omega \approx 1/\tau_\beta \approx \epsilon^{1/2a}/\tau_0$, $\chi_3(\omega)$ décroît en suivant une loi de puissance en $(\omega\tau_\beta)^{-b}$ à ω petit puis en $(\omega\tau_\beta)^{-a}$ à ω grand. De plus, dans le régime β , $\chi_3(\omega)$ s'écrit sous la forme : $\chi_3(\omega) = (1/\sqrt{\epsilon})\mathcal{F}(\omega\tau_\beta)$ où \mathcal{F} est une fonction d'échelle.
- A la limite des très hautes fréquences, lorsque $\omega\tau_0$ est de l'ordre de 1, τ_0 étant le temps de fluctuation microscopique du système ($\tau_0 \sim 10^{-12}s$), $\chi_3(\omega)$ suit une décroissance en $1/(i\omega)^3$. Cette décroissance a, contrairement aux deux précédentes, une origine triviale puisqu'elle correspond à la limite des dipôles isolés.

Les exposants a et b sont les exposants critiques de la théorie de couplage des modes, qui caractérisent, respectivement, comment les fonctions de corrélations à deux points décroissent et sortent du plateau cf section 1.4.3.2. Dans la théorie de couplage de modes, à $T > T_{MCT}$, a et b sont indépendants de la température [107]. Insistons sur le fait que la forme piquée de χ_3 est une prédiction non triviale. En effet, cette forme piquée n'est observable ni dans le cas du calcul de la réponse non linéaire de dipôles Brownien non corrélés cf [145] et section 3.4.3.2, ni dans le cas des verres de spins cf section 1.5.3.1. Notons aussi que Tarzia et al [138] retrouvent le fait que dans le régime α , $\chi_3(\omega)$ peut s'écrire sous la forme :

$$\chi_3(\omega) \approx \xi_\alpha^{2-\bar{\eta}} \mathcal{G}(\omega\tau_\alpha) \quad (3.38)$$

Avec ξ_α la longueur de corrélation dynamique et $\bar{\eta}$ un exposant critique. Cela avait été prédit par Bouchaud et Biroli dans [1].

Conclusion Avec les notations de [122] i.e. avec $\hat{\chi}_T(2\omega) = \frac{\partial \chi_1(2\omega)}{\partial T}$, l'équation 3.37 s'écrit :

$$\boxed{\chi_{3,3}(\omega) \approx \kappa \hat{\chi}_T(2\omega)} \quad (3.39)$$

3.2.3 Prédiction théoriques concernant $\chi_{3,1}(\omega, T)$

Nous allons maintenant montrer que les prédictions théoriques établies par les auteurs de [138] sur la dépendance en température et en fréquence de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ peuvent être étendues à $\chi_{3,1}(\omega, T)$. Pour ce faire, il faut repartir de l'équation 3.34. En effet, $\chi_{1,2} = 3\chi_{3,1}$. Notons que les calculs ci-dessous ont été réalisés en collaboration avec Marco Tarzia.

Limites des basses fréquences L'équation 3.34 montre que $\chi_{1,2}(\omega)$ est la somme de deux intégrales impliquant les transformées de Fourier de $r_n^{(\omega)}(\tau)$. La première intégrale fait intervenir un terme en $r_0^{(\omega)}(\tau)$. Or d'après [138], dans la limite des basses fréquences, $r_0^{(\omega)}(\tau) = 2r_1^{(\omega)}(\tau)$. Cette première intégrale s'écrit donc :

$$4 \int_0^\infty d\tau e^{-i\omega\tau} r_0^{(\omega)}(\tau) = 8 \int_0^\infty d\tau e^{-i\omega\tau} r_1^{(\omega)}(\tau) \quad (3.40)$$

Cette première intégrale ressemble à celle de la définition de $\chi_3(\omega)$ cf équation 3.33. Par un raisonnement analogue à celui aboutissant à l'équation 3.37, nous obtenons :

$$4 \int_0^\infty d\tau e^{-i\omega\tau} r_0^{(\omega)}(\tau) = 2\kappa \frac{\partial \chi_1(\omega)}{\partial T} \quad (3.41)$$

La seconde intégrale fait intervenir un terme en $r_1^{(\omega)}(\tau)$. En tenant compte de la relation 3.35, elle s'écrit :

$$4 \int_0^\infty d\tau r_1^{(\omega)}(\tau) \approx -\frac{\kappa}{T^2} \int_0^{1/\omega} \frac{\partial \chi_T(\tau)}{\partial \tau} d\tau \approx -\frac{\kappa}{T^2} \chi_T(t = 1/\omega) \quad (3.42)$$

Or, dans les notations de [138], $\chi_T(t) = T \frac{\partial C(t)}{\partial T}$, $C(t)$ étant la fonction de corrélation à deux points. De ce fait, nous obtenons :

$$\chi_{1,2}(\omega) \approx 2\kappa \frac{\partial \chi_1(\omega)}{\partial T} - \frac{\kappa}{T} \frac{\partial C(t = 1/\omega)}{\partial T} \quad (3.43)$$

Nous pouvons vérifier que cette équation est dimensionnellement homogène. Dans les notations de [138], la susceptibilité diélectrique non linéaire a pour dimension $T^{-1}.V^{-2}.L^2$ où T , V et L représentent la température, la tension et l'unité de longueur. κ a pour dimension $T.V^{-2}.L^2$. $\kappa \frac{\partial \chi_1(\omega)}{\partial T}$ et $\frac{\kappa}{T} \frac{\partial C(t=1/\omega)}{\partial T}$ ont donc bien pour dimension $T^{-1}.V^{-2}.L^2$.

Hautes fréquences Comme la relation 3.35 a été établie dans la limite des basses fréquences, l'équation ci-dessus n'est à priori exactement valable que dans cette limite. Cependant, dans le cas de $\chi_3(\omega)$, il a été vérifié dans [138] que l'expression dérivée de l'analyse à basses fréquences fonctionne dans tout le régime de fréquence. De ce fait, une analyse similaire serait, en toute rigueur, nécessaire pour $\chi_{3,1}$ mais cela dépasse le cadre de cette thèse. Cependant, il existe des arguments qualitatifs [148] permettant de faire l'hypothèse que la relation 3.43 est valable dans tous les régimes de fréquences. En conclusion, tant que le principe de superposition temps-température est vérifié et que l'on ne regarde que le terme singulier de $\chi_{3,1}$, nous devrions pouvoir écrire que :

$$\chi_{3,1}(\omega) \approx \frac{2}{3}\kappa \frac{\partial \chi_1(\omega)}{\partial T} - \frac{\kappa}{3T} \frac{\partial C(t=1/\omega)}{\partial T} \quad (3.44)$$

Notons que le signe moins présent dans l'équation ci-dessus vient du fait que pour une fonction de corrélation à deux points qui s'écrit sous la forme $C(t) = e^{-(t/\tau_\alpha)^\beta}$, $\chi_T(t)$ s'écrit :

$$\chi_T(t) = \beta \left(\frac{t}{\tau_\alpha} \right)^\beta \frac{\partial \tau_\alpha}{\tau_\alpha \partial T} e^{-(t/\tau_\alpha)^\beta} \quad (3.45)$$

avec $\frac{\partial \tau_\alpha}{\tau_\alpha \partial T} < 0$. Les deux termes intervenant dans l'équation 3.44 étant du même ordre, il faut étudier leurs dépendances en fréquence et en température respectives pour obtenir celle prédite pour $\chi_{3,1}(\omega, T)$.

Dépendance en fréquence de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ Nous allons maintenant étudier le comportement en fréquence de $\chi_{3,1}(\omega)$ tel que l'équation 3.44 le prédit. Le premier terme de cette équation ressemble à celui définissant $\chi_{3,3}(\omega)$ cf équation 3.37. Sa dépendance en fréquence est donc aisée à déterminer. Une figure analogue à la figure 3.4 pourrait être tracée. La seule différence provenant du fait que $|\frac{\partial \chi_1(\omega)}{\partial T}|$ est piquée à $\omega\tau_\alpha \approx 1$ alors que $|\frac{\partial \chi_1(2\omega)}{\partial T}|$ est piquée à $\omega\tau_\alpha \approx 1/2$. Le second terme fait intervenir la dérivée partielle de la fonction de corrélation à deux points $C(t)$ par rapport à la température. Or, dans la théorie de couplage de modes, les dépendances en fréquences de $C(t)$ et de $\frac{\partial C(t)}{\partial T}$ sont connues [107, 148]. Ainsi, $\frac{\partial C(t)}{\partial T}$ est une fonction d'ordre 1 pour t de l'ordre de τ_0 ; au début du régime β , $\frac{\partial C(t)}{\partial T}$ croît en suivant une loi de puissance caractérisée par l'exposant a ; à la fin du régime β et au début du régime α , $\frac{\partial C(t)}{\partial T}$ croît en suivant une loi de puissance caractérisée par l'exposant b ; à $t \approx \tau_\alpha$, $\frac{\partial C(t)}{\partial T}$ atteint son maximum dont l'amplitude croît comme $1/\epsilon$; puis $\frac{\partial C(t)}{\partial T}$ décroît et devient d'ordre 1 pour $t \rightarrow \infty$. De ce fait, dans la théorie de couplage de modes, la dépendance en fréquence de $|\frac{\partial C(t=1/\omega)}{\partial T}|$ est la même que celle de $|\frac{\partial \chi_1(\omega)}{\partial T}|$. En conclusion, le comportement en fréquence de $\chi_{3,1}(\omega)$ devrait être similaire à celui de $\chi_{3,3}(\omega)$, excepté que $\chi_{3,1}(\omega)$ devrait atteindre son maximum en $\omega\tau_\alpha$ de l'ordre de 1, alors que $\chi_{3,3}(\omega)$ devrait atteindre son maximum en $\omega\tau_\alpha$ de l'ordre de 1/2. Notons aussi qu'en leurs maxima $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et $\chi_{3,3}(\omega, T)$ devraient être du même ordre de grandeur.

Dépendance en température de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ Les maxima des deux termes de l'équation 3.44 croissent en $1/\epsilon$. De ce fait, le maximum de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ doit aussi croître en

$1/\epsilon$. En d'autres termes, $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et $\chi_{3,1}(\omega, T)$ doivent avoir la même dépendance en température. Cette prédiction est conforme à celle de Bouchaud et Biroli [1].

Conclusion Avec les notations de [122] i.e. avec $\hat{\chi}_T(\omega) = \frac{\partial \chi_1(\omega)}{\partial T}$, $\chi_T(t) = \frac{\partial C(t)}{\partial T}$ et avec la susceptibilité diélectrique non linéaire qui a pour dimension $V^{-2}.L^2$, l'équation 3.44 s'écrit :

$$\chi_{3,1}(\omega) \approx \frac{2}{3}\kappa\hat{\chi}_T(\omega) - \frac{\kappa}{3}\chi_T(t = 1/\omega) \quad (3.46)$$

3.2.4 Limites de la comparaison aux résultats expérimentaux

Les prédictions théoriques concernant les dépendances en fréquence et en température de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ réalisées par Tarzia *et al* seront comparées à nos résultats expérimentaux dans les sections suivantes. Nous pouvons donc nous interroger sur la validité de cette comparaison.

Principe de superposition temps-température Les calculs faits dans la limite basses fréquences puis étendus à toutes les gammes de fréquences s'appuient sur l'hypothèse que $\chi_1(\omega, T)$ vérifie rigoureusement le principe de superposition temps-température. Cette hypothèse est vraie autour de $\omega\tau_\alpha$ d'ordre 1 mais est de moins à moins bien vérifiée lorsque l'on se rapproche des domaines de fréquences caractérisés par $\omega\tau_\alpha \ll 1$ et $\omega\tau_\alpha \gg 1$. Nous nous attendons donc à observer des différences entre les dépendances en fréquence prédites par Tarzia *et al* pour $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et celles observées expérimentalement. Par contre, nous devrions retrouver le fait non trivial que ces deux quantités sont piquées en fréquence.

Théorie de couplage de modes Les calculs, pour les fréquences où $\omega\tau_\alpha$ n'est pas très petit devant 1, ont été menés dans le cadre de la théorie de couplage de modes. Cette théorie prédit un ralentissement brutal de la dynamique du liquide surfondu lorsque la température diminue et l'existence d'une transition de phase à T_{MCT} où le système devient non-ergodique et où le temps de relaxation τ_α diverge. Or, cette température de transition vitreuse idéale se situe au-dessus de T_g . Pour le glycérol, d'après [23, 149, 150], T_{MCT} est de l'ordre de $250 - 260K$ alors que $T_g \simeq 190K$. Nos expériences ont été menées entre $230K$ et $194K$ i.e. dans une gamme de température inférieure à T_{MCT} où la théorie de couplage de modes n'est plus valable. Nous pouvons donc nous demander si les deux décroissances en loi de puissance caractérisées par les exposants b et a seront observables expérimentalement. Nous verrons que seule la première loi de puissance a pu être observée et que les valeurs obtenus pour b sont compatibles avec les valeurs annoncées pour le régime $T > T_{MCT}$ cf section 3.4.2. Notons toutefois que nous retiendrons surtout l'aspect qualitatif des prédictions réalisées dans le cadre de la théorie de couplage de modes.

Terme singulier et signal mesuré Les équations 3.39 et 3.46 sont valables sur tous les domaines de fréquence tant que le principe de superposition temps-température est vérifié sur $\chi_1(\omega, T)$ et tant que l'on ne considère que les termes singuliers de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,1}(\omega, T)$. Cela signifie que, si le principe de superposition temps-température fonctionne, ces deux équations sont exactes si le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} est grand. Or expérimentalement nous travaillons dans une gamme de température où N_{corr} n'est pas très grand et dans laquelle son augmentation relative n'est pas très grande non plus, comme nous le verrons à la section 3.3. C'est pourquoi, expérimentalement, le signal non linéaire provient non seulement des corrélations vitreuses, mais aussi des effets dits triviaux dus aux effets de saturation des dipôles (*cf* section 3.4.3). Ces deux contributions sont nommées dans la suite du texte contribution singulière et contribution triviale. Il n'existe pas de prédiction théorique sur la manière dont ces deux contributions se combinent pour donner le signal non linéaire mesuré. Se somment-elles ? Se multiplient-elles ? La question sera étudiée à la section 3.4.3. Nous verrons que, puisque les mesures ont été prises dans une gamme de température où N_{corr} n'est pas très grand, la contribution triviale n'est pas négligeable et que sa présence complique la détermination de la dépendance en température de N_{corr} . C'est pourquoi il est particulièrement intéressant de comparer les résultats issus des mesures de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,3}(\omega, T)$. Notons enfin qu'à priori la contribution triviale prédomine à basses fréquences seulement [138, 145]. Nous nous attendons donc à ce que les prédictions théoriques soient proches des résultats expérimentaux à haute fréquence. Ainsi, les décroissances en loi de puissance à haute fréquence seront attribuées au terme singulier seul.

En conclusion, nous considérerons dans la suite que les prédictions de Tarzia *et al* constituent un guide qualitatif pour l'interprétation de nos résultats.

3.2.5 Bilan

Dans cette section, nous allons résumer les principales prédictions théoriques que nous avons testées expérimentalement. Pour ce faire, nous utiliserons les notations de [122]. Toutes ces prédictions ne concernent que les parties singulières de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,3}(\omega, T)$.

Notre expérience a été motivée par une idée théorique de Biroli et Bouchaud [1] qui établit un lien direct entre le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} et la susceptibilité diélectrique non linéaire χ_3 . Ce lien a aussi été prédit par [138]. Expérimentalement, il existe deux observables macroscopiques $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et $\chi_{3,3}(\omega, T)$ qui donnent accès à N_{corr} . $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et $\chi_{3,3}(\omega, T)$ sont reliées à N_{corr} via les équations 3.11 et 3.12. Ces équations provenant de [1] prédisent :

- pour la dépendance en fréquence de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et $\chi_{3,3}(\omega, T)$:
 $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et $\chi_{3,3}(\omega, T)$ devraient avoir une forme piquée en fréquence et il devrait être possible de ramener les courbes donnant $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et $\chi_{3,3}(\omega, T)$ à deux courbes maîtresses ne dépendant que de f/f_α (i.e. $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et $\chi_{3,3}(\omega, T)$ vérifient la propriété de superposition temps-température).

- pour la dépendance en température de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et $\chi_{3,3}(\omega, T)$:
 $\max_{\omega}(|\chi_{3,1}(\omega, T)|)$ et $\max_{\omega}(|\chi_{3,3}(\omega, T)|)$ devraient avoir la même dépendance en température, qui est aussi celle de N_{corr} .
 Des précisions sur les prédictions théoriques des dépendances en fréquence et en température de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et $\chi_{3,3}(\omega, T)$ ont été apportées par Tarzia *et al* [138] :
 - pour la dépendance en fréquence de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et $\chi_{3,3}(\omega, T)$:
 $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et $\chi_{3,3}(\omega, T)$ devraient avoir des dépendances en fréquence similaires. $\chi_{3,1}(\omega, T)$ devrait être piquée à $\omega\tau_{\alpha} \simeq 1$ tandis que $\chi_{3,3}(\omega, T)$ devrait être piquée à $\omega\tau_{\alpha} \simeq 1/2$. Pour les fréquences plus grandes que celles où elles atteignent leurs maxima, $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et $\chi_{3,3}(\omega, T)$ devraient décroître en suivant deux lois de puissance caractérisées par les exposants b et a de la théorie de couplage de modes et correspondant aux régimes des relaxation α et β . A très hautes fréquences, $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et $\chi_{3,3}(\omega, T)$ devraient décroître en $(i\omega)^{-3}$. Mais nous verrons qu'expérimentalement, nous n'avons pas pu atteindre ce régime des très hautes fréquences, ni le régime de fréquences de la relaxation β . Ces prédictions théoriques sont résumées sur la figure 3.4. De plus, dans le régime α il devrait être possible de remettre à l'échelle les courbes donnant $\chi_{3,1}(\omega, T)$ en les portant en fonction de f/f_{α} et en les normalisant à 1 en leurs maxima. Le même comportement est attendu pour $\chi_{3,3}(\omega, T)$ dans le régime α .
 - pour la dépendance en température de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et $\chi_{3,3}(\omega, T)$:
 les dépendances en température de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ devraient être identiques et proches de celle de $\hat{\chi}_T(\omega, T)$. Rappelons que $T \cdot \hat{\chi}_T$ est un estimateur de la dépendance en température de N_{corr} mais le lien entre N_{corr} et cette quantité est indirect *cf* 1.5.2. Montrer que $X_{3,1}(\omega, T)$ et $X_{3,3}(\omega, T)$ croissent comme $T \cdot \hat{\chi}_T$ permettraient donc de valider les hypothèses faites lors du calcul de la relation entre $T \cdot \hat{\chi}_T$ et N_{corr} .

3.3 Evolution de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ en ω et en T

Dans cette section, nous allons présenter les premiers résultats obtenus après avoir mis au point l'expérience. Il s'agit des premières mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$. Ces données ont été publiées dans [122]. Ces résultats seront analysés en terme de susceptibilité diélectrique non linéaire adimensionnée $X_{3,3}(\omega, T)$. Selon [1], $X_{3,3}(\omega, T)$ est égal au produit $N_{corr;3,3}H(\omega\tau_{\alpha}(T))$. Le lien entre $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et $X_{3,3}(\omega, T)$ est donné par l'équation 3.16. Nous allons successivement étudier l'évolution en fréquence puis en température de $\chi_{3,3}(\omega, T)$.

Les résultats présentés ici sont ceux issus de la première série de mesures. Ces mesures ont été acquises avec des condensateurs de 19 et 41 μm d'épaisseur remplis de glycérol surfondu et ayant pour espaceurs des pastilles de mylar. Ces données ont été prises entre $T_g + 4K$ et $T_g + 35K$, T_g étant d'environ 190K pour le glycérol.

3.3.1 Evolution de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ en fréquence

Nous avons effectué des mesures à différentes fréquences pour cinq températures régulièrement espacées entre 194 et 225.2K. Trois objectifs ont motivé l'acquisition de

ces données. Le premier était de vérifier que $\chi_{3,3}(\omega, T)$ avait bien une forme piquée. Le second était de déterminer la position précise du maximum de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ afin de pouvoir étudier la dépendance en température du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} . Le troisième était de comparer la dépendance en fréquence de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ mesurée avec celle prédite par les travaux théoriques de [1, 138].

Forme piquée en fréquence La figure 3.5 présente la dépendance en fréquence de $|X_{3,3}(\omega, T)|$ à cinq températures différentes. Les mesures réalisées aux quatre températures les plus hautes ont été acquises dans le cadre de la thèse de C. Crauste-Thibierge. Conformément aux prédictions théoriques, $|X_{3,3}(\omega, T)|$ a bien une forme piquée en fréquence. Insistons sur le fait que ce résultat n'est absolument pas trivial, comme nous l'avons déjà souligné à la section 3.2.2. De plus, l'amplitude du maximum de $|X_{3,3}(\omega, T)|$ augmente lorsque la température diminue. Or, d'après Bouchaud et Biroli [1], le maximum de $|X_{3,3}(\omega, T)|$ est égal à $N_{corr;3,3}|H(\omega, \tau_\alpha(T))|$. Ces résultats montrent donc que le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} augmente quand la température du glycérol surfondu diminue vers la température de transition vitreuse T_g . Enfin, la position du maximum de $|X_{3,3}(\omega, T)|$ est en bon accord avec celle prédite par Tarzia *et al.* En effet, d'après nos mesures le maximum de $|X_{3,3}(\omega, T)|$ est atteint en $\omega\tau_\alpha \approx 0.21$ alors que les travaux théoriques, réalisés dans le cadre de la théorie de couplage de modes (valide au-dessus de 262K [23]), prévoyaient le maximum de $|X_{3,3}(\omega, T)|$ pour $\omega\tau_\alpha \approx 1/2$.

Valeurs de $X_{3,3}(\omega, T)$ Nous pouvons nous demander pourquoi les valeurs de $X_{3,3}(\omega, T)$ présentées sur la figure 3.5 sont inférieures à 1 alors que le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} doit lui être nettement plus grand que 1 dans cette gamme de température. Notons tout d'abord que la susceptibilité diélectrique non linéaire χ_3 d'un ensemble de dipôles non corrélés ayant un mouvement Brownien correspond à une valeur de $X_{3,3}$ inférieure à 1 : $|X_{3,3}| \leq 0.2$ [145]. Ensuite, remarquons que d'après [1], $\max_\omega(X_{3,3}(\omega, T))$ est égal au produit $N_{corr;3,3}H(\omega\tau_\alpha(T))$, H étant une fonction d'échelle contenant des facteurs numériques inconnus. Ce sont ces derniers qui permettraient d'obtenir des valeurs de N_{corr} raisonnablement grandes à partir des valeurs de $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurées. Comme nous ne connaissons pas ces facteurs numériques, nous ne pourrions pas calculer le nombre absolu de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} . Toutefois, soulignons que l'importance de nos résultats réside dans le fait que nous avons pu mettre en évidence, et ce pour la première fois, que le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} , estimé via la mesure d'une réponse non-linéaire χ_3 , croît à l'approche de la transition vitreuse. La première estimation de la dépendance en température de N_{corr} avait été réalisée par Berthier *et al* [114] à partir de la quantité $T \cdot \hat{\chi}_T$ qui est la dérivée par rapport à la température de la fonction de corrélation à deux points. Cependant, le lien entre N_{corr} et $T \cdot \hat{\chi}_T$ est ambigu car il utilise un préfacteur dont la possible dépendance en température est difficile à estimer et à contrôler [116]. De plus, pour un système purement Arrhénien, le nombre de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} estimé via $T \cdot \hat{\chi}_T$ diverge à basse température alors que pour ce type de système, aucun comportement collectif n'est attendu [116], au moins dans une première approche naïve. Enfin, notons qu'il n'est pas non plus possible de calculer le nombre absolu de molécules

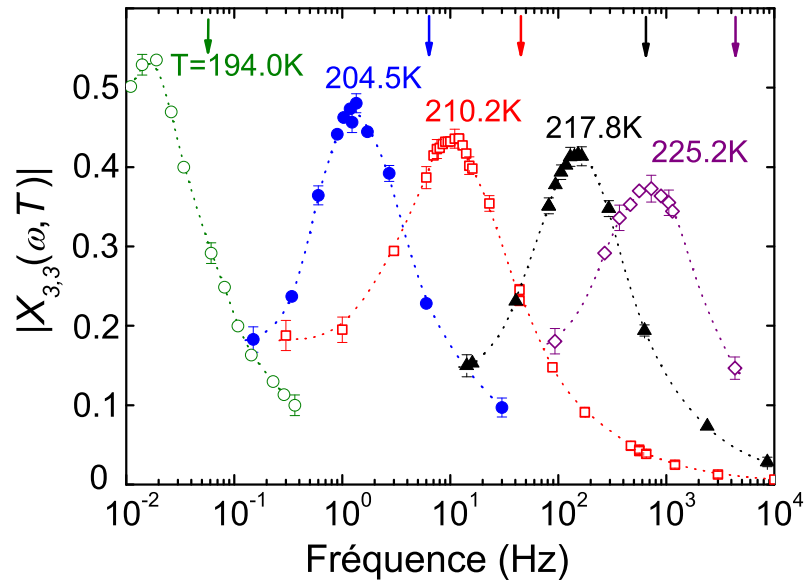


FIGURE 3.5 – **Evolution de $|X_{3,3}(\omega, T)|$ en fonction de la fréquence pour cinq températures différentes.** Ces données sont celles de la première série de mesure. Elles ont été acquises avec des condensateurs de 19 et 41 μm remplis de glycérol surfondu et ayant pour espaceurs des pastilles de mylar. Conformément aux prédictions théoriques de Bouchaud, Biroli, Tarzia et al $|X_{3,3}(\omega, T)|$ présente une forme piquée. De plus, le maximum de $|X_{3,3}(\omega, T)|$ augmente lorsque la température diminue. Les flèches indiquent les fréquences de relaxation $f_\alpha(T)$ pour chaque température, f_α est la fréquence à laquelle la partie imaginaire $\chi''_1(\omega)$ de la susceptibilité diélectrique linéaire atteint son maximum.

dynamiquement corrélées N_{corr} à partir de $T \cdot \hat{\chi}_T$, puisque dans ce cas aussi les valeurs absolues de certains préfacteurs sont inconnues. Pour conclure, insistons sur le fait que le lien entre χ_3 et N_{corr} est lui un lien direct et si la fonction H contient des facteurs numériques inconnus, ils sont, eux, indépendants de la température [1].

Courbes maîtresses En normalisant les courbes donnant $|X_{3,3}(\omega, T)|$ par leurs maxima et en les portant en f/f_α , nous avons pu obtenir une courbe maîtresse pour $|X_{3,3}(\omega, T)|$. De même, en utilisant f/f_α en abscisse, nous avons pu obtenir une courbe maîtresse pour la phase de $X_{3,3}(\omega, T)$. La figure 3.6 illustre celà. L'existence de ces courbes maîtresses avaient été prévues par Bouchaud, Biroli, Tarzia *et al.* La superposition est très bonne pour les quatre températures les plus basses à savoir $194.0K$, $204.5K$, $210.2K$ et $217.8K$ et moins bonne pour la température la plus élevée qui est $T = 225.2K$. En effet, par rapport aux autres courbes, le maximum de la courbe à $T = 225.2K$ est décalé vers les basses fréquences. Ce décalage se retrouve sur la phase qui est décalée d'environ 15° . Ces écarts aux courbes maîtresses observables à basses fréquence pour la température la plus haute ne sont pas très surprenants. En effet, à haute température N_{corr} n'est pas très grand et l'on s'éloigne donc du cadre dans lequel les prédictions théoriques ont été réalisées [1, 138]. La contribution singulière du signal mesuré ne domine plus suffisamment la contribution triviale *cf* section 3.2.4. Or étant donné que la contribution singulière diminue fortement à basses fréquences [1, 138], il se pourrait que la contribution triviale prime à haute température et basses fréquences. D'après Déjardin [145], la contribution triviale ne devrait pas dépendre de la température. Celà sera vérifié expérimentalement dans la seconde série de mesures.

Décroissance en loi de puissance Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.6, à hautes fréquences, conformément aux prédictions théoriques, $|X_{3,3}(\omega, T)|$ décroît en suivant une loi de puissance, dont l'exposant b déterminé pour $T = 210.2K$ vaut $-b = -0.65 \pm 0.04$. Pour les autres températures, l'imprécision sur les mesures ne nous permet pas de déterminer la valeur de l'exposant. Toutefois, nous pouvons noter que des écarts à la courbe maîtresse sont présents. Ces écarts ont été étudiés dans la seconde série de mesures. Notons que la valeur de b mesurée ici est en bon accord avec celle déterminée par Lunkenheimer [23] à partir de l'étude de la partie imaginaire de la susceptibilité diélectrique linéaire *cf* section 1.4.3.2. Ce résultat est surprenant car Lunkenheimer *et al* ont réalisé leurs mesures dans une gamme de température supérieure à la température critique T_{MCT} de la théorie de couplage de modes tandis que nous travaillons à $T < T_{MCT}$. Le fait qu'il existe des lois de puissance à hautes fréquences sur χ_1 et $\chi_{3,3}$ ayant des exposants proches apparaît donc comme étant une propriété générique valide même à $T < T_{MCT}$. Nous pouvons relier celà à l'hypothèse de l'existence d'un ordre amorphe dynamique qui émerge dans le système à mesure que l'on abaisse la température.

Comparaison avec $\hat{\chi}_T(2\omega)$ Dans la figure 3.7, nous présentons la comparaison, à $T = 210.2K$, entre la dépendance en fréquence de $X_{3,3}(\omega)$ mesurée et celle prédite par Tarzia *et al* [138]. Dans la section 3.2.2, nous avons expliqué comment il est possible

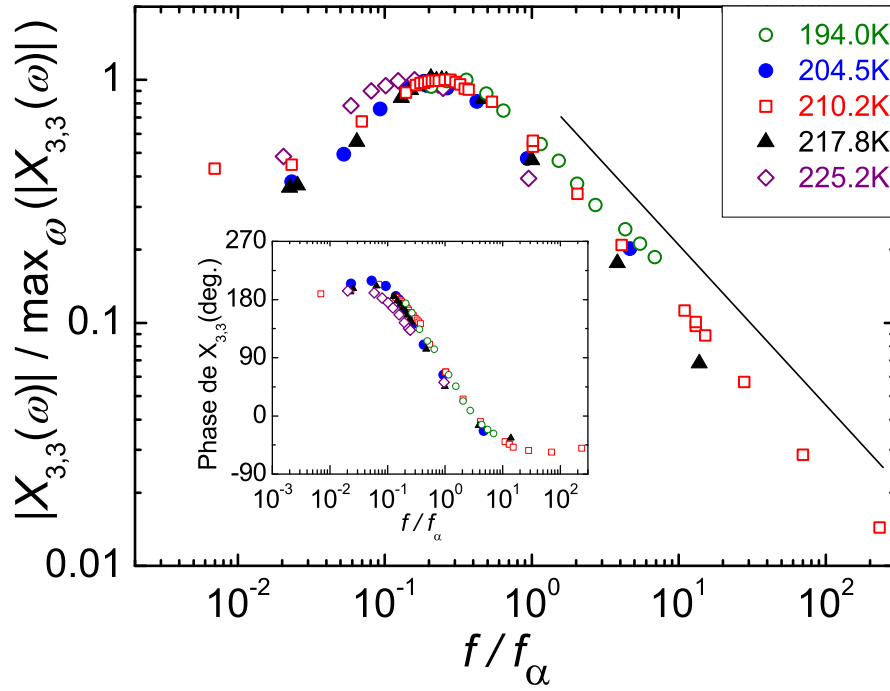


FIGURE 3.6 – *Courbes maîtresses obtenues, dans le régime α , pour le module de $X_{3,3}(\omega, T)$ ainsi que pour sa phase. En normalisant les courbes donnant $|X_{3,3}(\omega, T)|$ par leurs maxima et en utilisant f/f_α en abscisse, nous avons pu les superposer afin d'obtenir une courbe maîtresse. Dans l'insert, une autre courbe maîtresse est obtenue en portant la phase de $X_{3,3}(\omega, T)$ en fonction de f/f_α . L'existence de ces courbes maîtresses avait été prédite par les travaux théoriques de Bouchaud, Biroli, Tarzia et al. De plus, conformément aux prédictions de [138], $|X_{3,3}(\omega, T)|$ décroît en suivant une loi de puissance dont l'exposant b est estimé à 0.65 à $T=210.2K$. Le trait plein représente cette loi de puissance. Enfin, notons que le rapport f/f_α est égal au produit $\omega\tau_\alpha$.*

d'écrire une relation entre $\chi_{3,3}(\omega)$ et la quantité $\hat{\chi}_T(\omega) = \frac{\partial \chi_1(\omega)}{\partial T}$. Cette relation s'écrit :

$$\chi_{3,3}(\omega) \approx \kappa \hat{\chi}_T(2\omega) \quad (3.47)$$

Dans la suite, nous noterons $\hat{X}_T(2\omega)$ la quantité adimensionnée définie par : $\hat{X}_T(2\omega) = \frac{\kappa \hat{\chi}_T(2\omega)}{\frac{\epsilon_0 \chi_s a^3}{k_B T}}$ avec $\kappa \approx 7.6 \times 10^{-17} K.m^2.V^{-2}$. Cette valeur de κ a été choisie pour que $\max_{\omega}(|\hat{X}_T(2\omega)|)$ vaille 0.40 qui est la valeur de la ligne continue de la figure 3.8 à $T = 210.2K$. Sur la figure 3.7, nous observons un accord qualitatif entre les dépendances en fréquence de $X_{3,3}(\omega)$ et de $\hat{X}_T(2\omega)$ pour $T = 210.2K$. Le maximum de $|\hat{X}_T(2\omega)|$ est atteint pour $\omega\tau_{\alpha} \approx 1/2$ alors que le maximum de $|X_{3,3}(\omega)|$ est atteint en $\omega\tau_{\alpha} \approx 0.21$. A hautes fréquences, $|X_{3,3}(\omega)|$ et $|\hat{X}_T(2\omega)|$ décroissent en suivant des lois de puissance ayant des exposants proches. Aux basses fréquences, pour $\omega\tau_{\alpha} < 0.2$, les mesures de $|X_{3,3}(\omega)|$ saturent à une valeur supérieure à celle de $|\hat{X}_T(2\omega)|$. C'est aussi dans cette gamme de fréquence que l'écart entre les phases de ces deux quantités est le plus grand. Cela est dû au fait que la relation 3.47 n'est strictement valable que lorsque χ_1 vérifie le principe de superposition temps-température et que l'on n'étudie que le terme singulier de χ_3 . Or, à $\omega\tau_{\alpha} \ll 1$ de légers écarts au principe de superposition temps-température sont visibles sur $\chi_1(\omega)$. De plus, comme nous l'avons déjà évoqué, à basses fréquences, la contribution singulière du signal mesuré ne domine plus la contribution triviale cf section 3.2.4.

Echauffement du diélectrique Pour mesurer la susceptibilité diélectrique non linéaire $\chi_{3,3}(\omega, T)$, qui induit un signal faible, il nous a fallu appliquer des champs électriques forts au liquide surfondu utilisé. Sous l'effet de ces champs forts, le liquide surfondu va avoir tendance à s'échauffer. Cela va générer un courant à l'harmonique 3 semblable à celui que nous mesurons. Dans le chapitre 4, nous étudierons en détails les effets d'échauffement homogène et hétérogène. Nous verrons que les effets d'échauffement homogène sont totalement négligeables en-dessous de $204K$ quelque soit la fréquence et autour du maximum de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ à toutes les températures. Cet effet est donc négligeable pour l'étude de la dépendance en température du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} . Concernant les effets d'échauffement hétérogènes, nous verrons qu'il n'est pas possible de rendre compte de nos résultats expérimentaux à partir du modèle phénoménologique nommé « Box Model ».

3.3.2 Evolution de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ en température

Dépendance en température de N_{corr} Nous avons vu que, conformément aux prédictions théoriques, il est possible de ramener les courbes donnant $\chi_{3,3}(\omega, T)$ à une courbe maîtresse ne dépendant que de f/f_{α} . De ce fait, nous pouvons dire que $\max_{\omega}(|X_{3,3}(\omega, T)|)$ est proportionnel à $N_{corr;3,3}H(\omega\tau_{\alpha}(T))$. Sur la figure 3.8, nous pouvons voir que $\max_{\omega}(|X_{3,3}(\omega, T)|)$ augmente quand la température diminue. Nos résultats montrent donc qu'il existe une longueur de corrélation dynamique qui augmente quand la température du liquide surfondu diminue vers la température de transition vitreuse T_g . Ceci renforce l'hypothèse de l'existence d'un point critique sous-jacent au phénomène de transition vitreuse, puisque,

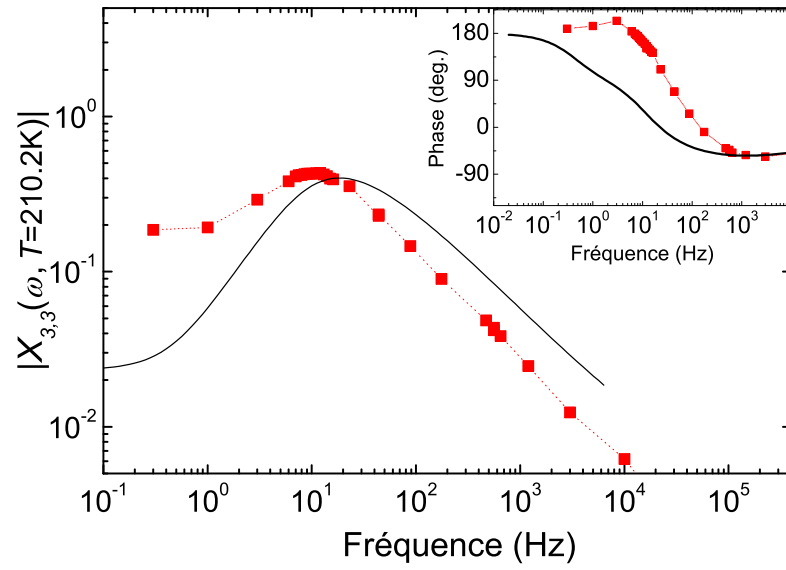


FIGURE 3.7 – *Comparaison, à $T=210.2K$, entre la dépendance en fréquence de $X_{3,3}(\omega)$ mesurée et celle prédite par Tarzia et al [138]. $X_{3,3}(\omega)$ mesurée est représentée avec des carrés rouges tandis que $X_{3,3}(\omega)$ calculée via l'équation 3.47 est représentée en trait plein. Dans l'insert, les phases sont comparées avec les mêmes symboles que la figure principale. Dans l'équation 3.47, $\kappa \approx 7.6 \times 10^{-17} K.m^2.V^{-2}$. Nous observons un accord qualitatif entre nos mesures et la prédiction théorique.*

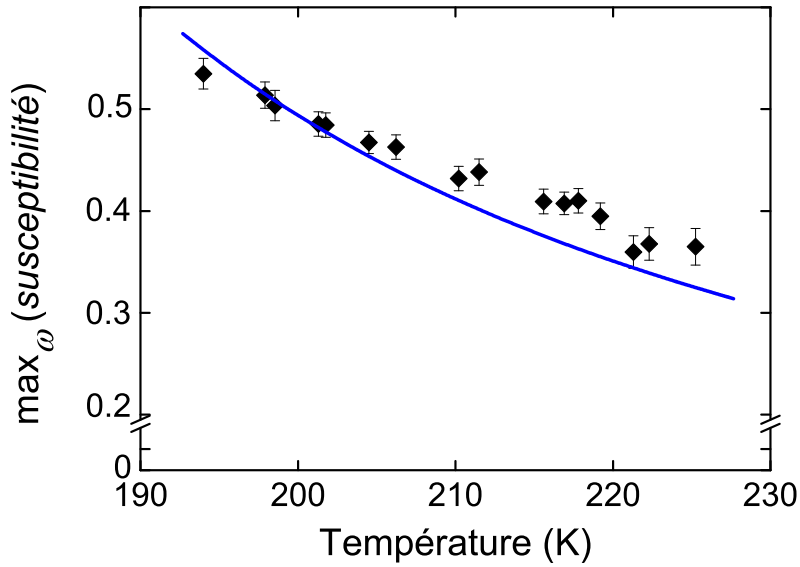


FIGURE 3.8 – **Dépendance en température de $\max_{\omega}(|X_{3,3}(\omega, T)|)$ et comparaison avec $T \cdot \hat{\chi}_T$.** Les losanges noirs représentent la dépendance en température de $\max_{\omega}(|X_{3,3}(\omega, T)|)$ qui d'après [1] est égal à $N_{corr;3,3}H(\omega\tau_{\alpha}(T))$. La ligne bleue représente le nombre de molécules corrélées estimé à partir de $T \cdot \hat{\chi}_T$ [115]. Les valeurs relatives des deux estimateurs de N_{corr} ont été ajustées pour qu'elles soient égales à 202K, ce qui permet de mieux montrer que leurs croissances sont similaires.

pour la première fois, nous voyons croître la quantité analogue à la susceptibilité non-linéaire des verres de spins. Néanmoins, cette croissance est modeste : $\max_{\omega}(X_3(\omega, T))$ augmente de 40% en 30K. Mais il n'y a pas de raisons physiques pour que le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} diverge à T_g . En effet, nous sommes loin de toute température critique, cette dernière pourrait être la température de Kauzmann T_K qui pour le glycérol vaut environ 130K. Notons, qu'expérimentalement, il ne nous est pas possible de mettre en évidence la divergence de N_{corr} , si elle existe, car elle se produirait dans une gamme de température où le temps de relaxation du liquide surfondu est extraordinairement long. En effet, à $T \sim 160K$, le temps de relaxation du liquide surfondu est de l'ordre de l'âge de l'univers ! Enfin, remarquons que si la croissance de N_{corr} peut sembler faible par rapport à l'augmentation de τ_{α} , il faut tenir compte du fait que $\tau_{\alpha} = \tau_0 e^{E_a/(k_B T)}$ et que c'est l'énergie d'activation E_a qui contient N_{corr} .

Comparaison avec $T \cdot \hat{\chi}_T$ Nous allons maintenant comparer notre dépendance en température de N_{corr} à celle estimée précédemment [114, 115] à partir de la mesure de la quantité $T \cdot \hat{\chi}_T$ qui est la dérivée par rapport à la température de la fonction de corrélation à deux points. La ligne continue de la figure 3.8 représente le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées estimé à partir de $\max_{\omega}[T \partial(\chi_1'(\omega)/\Delta\chi_1)/\partial T]$. Etant

donné que le nombre absolu de molécules dynamiquement corrélées ne peut être calculé par aucune des deux techniques, la normalisation de $T \cdot \hat{\chi}_T$ a été choisie de manière à ce que les données coïncident à $T = 202K$. Comme l'illustre la figure 3.8, les dépendances en température de $T \cdot \hat{\chi}_T$ et de $N_{corr;3,3}H(\omega\tau_\alpha(T))$ sont proches. Le lien entre $T \cdot \hat{\chi}_T$ et N_{corr} étant indirect, le fait que $T \cdot \hat{\chi}_T$ croisse « à peu près » comme $N_{corr;3,3}H(\omega\tau_\alpha(T))$ permet de valider « à peu près » les hypothèses faites lors du calcul de la relation entre $T \cdot \hat{\chi}_T$ et N_{corr} , au moins dans le cas du glycérol. De plus, cela confirme l'hypothèse selon laquelle une seule longueur de corrélation dynamique gouverne la croissance des hétérogénéités dynamiques [116].

Conclusion Cette première série de résultats nous a permis de vérifier les plus importantes prédictions théoriques de Bouchaud, Biroli, Tarzia *et al* : la forme piquée de $\chi_{3,3}(\omega, T)$, l'augmentation du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} lorsque la température diminue, l'existence de courbes maîtresses ne dépendant que de f/f_α et la décroissance en loi de puissance à hautes fréquences. Cependant, des écarts à ces prédictions théoriques ont été observés :

- A hautes fréquences, ces écarts sont principalement dus au fait que les prédictions théoriques ont été réalisés dans le cadre de la théorie de couplage de modes à $T > T_{MCT}$. Or, nos mesures ont été acquises à $T < T_{MCT}$. Il se pourrait donc que l'exposant b varie avec la température.
- A basses fréquences, ces écarts sont principalement dus au fait que les prédictions théoriques ne sont rigoureusement exactes que si l'on ne considère que la partie singulière de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et que si le principe de superposition temps-température est rigoureusement vérifié par $\chi_1(\omega, T)$. Or, expérimentalement, nous sommes proches de la limite entre deux régimes : l'existence des courbes maîtresses montre que la contribution singulière domine la contribution triviale autour du maximum de $\chi_{3,3}(\omega, T)$, mais les écarts à ces courbes maîtresses montrent que la contribution triviale n'est pas négligeable. D'après Déjardin *et al*, la contribution triviale est indépendante de la température mais cela n'a pas été vérifié expérimentalement. De plus, la connaissance précise de la dépendance en fréquence de la contribution triviale permettrait d'isoler la contribution singulière et de vérifier que si l'on ne considère que la contribution singulière les écarts aux courbes maîtresses sont négligeables.

L'étude des écarts aux courbes maîtresses nécessite donc de mesurer le signal non linéaire induit par $\chi_{3,3}(\omega, T)$ loin du maximum de $\chi_{3,3}(\omega, T)$. Ce signal non linéaire étant très faible au maximum de $\chi_{3,3}(\omega, T)$, ces mesures sont très délicates. Pour pouvoir les réaliser, il a été nécessaire de diminuer l'épaisseur des échantillons afin d'augmenter l'amplitude du signal non linéaire mesuré.

3.4 Ecarts à la courbe maîtresse de $\chi_{3,3}(\omega, T)$

Dans cette section, nous allons réaliser une étude fine des écarts aux courbes maîtresses précédemment constatés. Cela nous permettra de caractériser précisément les dépendances réelles en température et en fréquence des courbes donnant $X_{3,3}(\omega, T)$.

Afin d'affiner notre connaissance de la dépendance en fréquence de $X_{3,3}(\omega, T)$, nous avons mesuré $V(3\omega)$ très loin de son maximum. Pour que ces mesures soient fiables, nous avons diminué l'épaisseur des échantillons. En effet, comme le montrent les équations 3.6 et 3.4, $|V(3\omega)|$ est proportionnel à $\frac{1}{e_{fin}^3} \left(1 - \left(\frac{e_{fin}}{e_{épais}}\right)^2\right)$. Si l'on maintient le rapport $e_{fin}/e_{épais}$ constant, diminuer l'épaisseur de l'échantillon fin d'un facteur deux, multiplie par huit le module du signal non-linéaire mesuré. Soulignons que diminuer l'épaisseur des condensateurs n'est pas une tâche facile. En effet, comme nous l'avons expliqué à la section 2.2.1.2, cela a nécessité de développer des nouvelles techniques de fabrication des espaceurs. La diminution des épaisseurs des condensateurs s'est donc faite progressivement. Les résultats présentés dans cette section sont issus des mesures des séries n°2 et 3. Dans la série n°2, les espaceurs sont des plots de résine lithographiés et les condensateurs font 12 et $26\mu m$ d'épaisseur. Dans la série n°3, les électrodes sont maintenues espacées par des couronnes de mylar. Les échantillons ont des épaisseurs égales à 8 et $27\mu m$. Le lecteur intéressé par plus de précisions sur la manière dont on a optimisé l'amplitude du signal mesuré dans les séries n°2 et 3 peut se reporter à la section 2.3.1.2.

Dans un premier temps, nous allons montrer que les mesures des séries n°2 et 3 sont en bon accord entre elles ainsi qu'avec les mesures de la première série. Ensuite, nous nous intéresserons successivement aux écarts aux courbes maîtresses en f/f_α visibles à hautes et basses fréquences.

3.4.1 Présentation et comparaison avec les résultats précédents

Nous avons effectué des mesures à différentes fréquences pour six températures entre $194K$ et $217.9K$. Rappelons que pour le glycérol T_g vaut $190K$. Ces données ont été acquises lors des séries de mesures n°2 et 3. Le très bon accord, illustré par la figure 3.3, entre ces deux séries de mesures nous permet de ne pas dissocier les résultats issus de ces deux séries. Remarquons toutefois que 80% des mesures présentées dans cette section proviennent de la seconde série de mesures. En effet, la série n°3 était centrée sur la mesure de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ à $T > T_g$ ainsi que sur les expériences de vieillissement.

Présentation Les figures 3.9 et 3.10 présentent les résultats obtenus. Nous retrouvons les caractéristiques de $X_{3,3}(\omega, T)$ que nous avons exposées à la section 3.3 :

- $|X_{3,3}(\omega, T)|$ a une forme piquée et $\max_\omega(|X_{3,3}(\omega, T)|)$ augmente lorsque la température diminue ;
- Deux courbes maîtresses ne dépendant que de f/f_α peuvent être obtenues pour le module et la phase de $X_{3,3}(\omega, T)$, même si des écarts à ces courbes maîtresses sont visibles à basses et hautes fréquences ;
- À droite de son maximum, $|X_{3,3}(\omega, T)|$ décroît en suivant une loi de puissance en ω^{-b} .

De plus, à hautes fréquences, nous avons acquis suffisant de données pour pouvoir vérifier si l'exposant b varie ou non avec la température. Comme l'illustre l'insert de la figure 3.10, b augmente avec la température.

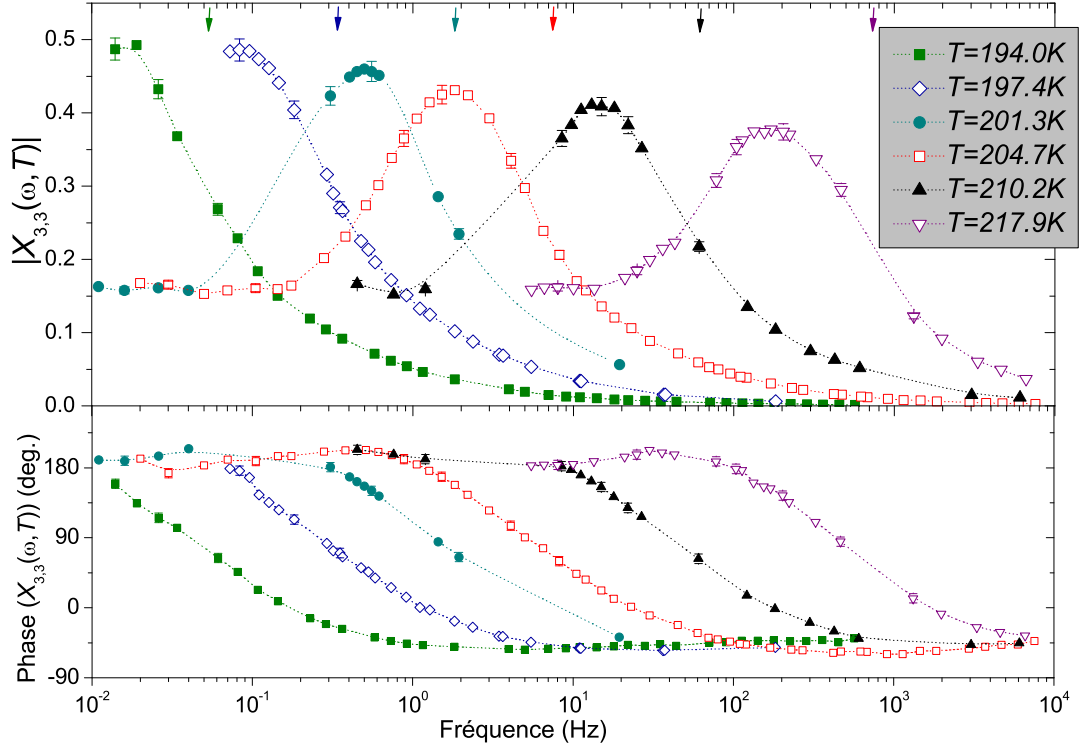


FIGURE 3.9 – **Evolution de $|\chi_{3,3}(\omega, T)|$ et de la phase de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ en fonction de la fréquence pour six températures différentes.** Ces données ont été acquises lors des séries de mesures n°2 et 3. Dans la série n°2, les espaceurs sont des plots de résine lithographiés et les condensateurs font 12 et 26 μm d'épaisseur. Dans la série n°3, les électrodes sont maintenues espacées par des couronnes de mylar. Les échantillons ont des épaisseurs égales à 8 et 27 μm . Les symboles sont communs aux deux graphes. Les flèches indiquent les fréquences de relaxation f_α pour chaque température. Nous retrouvons les caractéristiques de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ que nous avons exposées à la section 3.3. De plus, nous observons que à basses fréquences, i.e. à $f/f_\alpha < 0.04$, les courbes donnant $|\chi_{3,3}(\omega, T)|$ atterrissent sur un plateau dont l'amplitude ne dépend pas de la température.

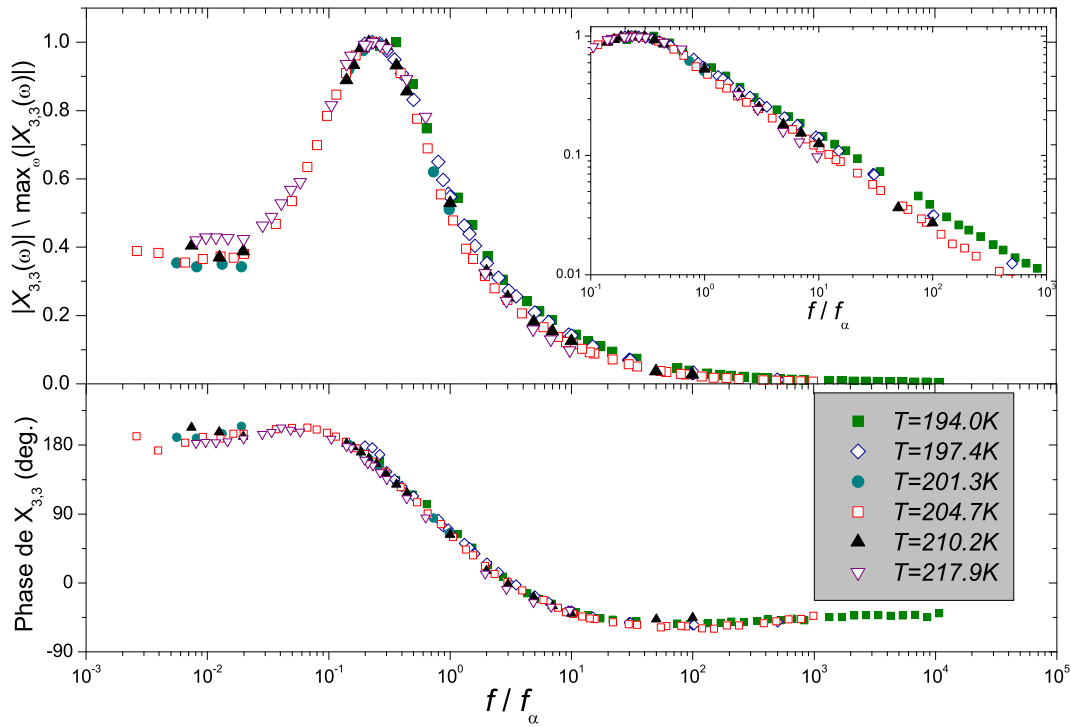


FIGURE 3.10 – *Courbes maîtresses obtenues, en fonction de f/f_α , pour le module de $X_{3,3}(\omega, T)$ ainsi que pour sa phase. Les symboles sont communs aux deux graphes. Des écarts à la courbe maîtresse sont visibles sur le module de $X_{3,3}(\omega, T)$ à basses fréquences, i.e. à $f/f_\alpha < 0.04$, dans la figure principale ainsi qu'à hautes fréquences, i.e. à $f/f_\alpha > 1$, dans l'insert où le module de $X_{3,3}(\omega, T)$ est représenté en log/log. Une étude fine de ces écarts sera réalisée dans les sections 3.4.2 et 3.4.3.*

Enfin, nous avons notablement amélioré notre connaissance de la dépendance en fréquence de $X_{3,3}(\omega, T)$ à $f/f_\alpha < 0.04$. En effet, sur la figure 3.9, nous observons qu'à basses fréquences, i.e. à $f/f_\alpha < 0.04$, les courbes donnant $|X_{3,3}(\omega, T)|$ atterrissent sur un plateau dont l'amplitude ne dépend pas de la température. Cela explique pourquoi des écarts à la courbe maîtresse du module de $X_{3,3}(\omega)$ sont visibles à $f/f_\alpha < 0.04$ sur la figure 3.10. Sur ce graphe, l'erreur qui est de l'ordre de la taille du point n'est pas indiquée. Autour du maximum de $|X_{3,3}(\omega, T)|$, la dispersion des points est faible et est de l'ordre de l'erreur. Par contre, la dispersion des points à $f/f_\alpha < 0.04$ est supérieure à l'erreur et l'effet de la température est systématique. Comme nous le verrons à la section 3.4.3, la présence de ce plateau est liée à la contribution dite triviale du signal non linéaire mesuré. L'impact de cette contribution triviale sur l'estimation de la dépendance en température du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} à partir des mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ sera discutée et nous essayerons de nous affranchir de cette contribution triviale.

Notons que les mesures à $f < 30\text{mHz}$ ont été les plus difficiles à réaliser. La source de tension DS360 que nous utilisons en raison de sa faible distorsion harmonique totale, permet de délivrer une tension sinusoïdale entre 10mHz et 200kHz . Afin de comprendre l'origine des écarts à la courbe maîtresse visible à basses fréquences, nous avons réalisé des mesures jusqu'à 11mHz . Or, à basse fréquence et à basse température, les impédances des échantillons deviennent supérieures à l'impédance d'entrée de la détection synchrone qui est de l'ordre de $10\text{M}\Omega$. De ce fait, nous avons dû mettre en place un adaptateur d'impédance entre la sortie du pont de mesure à deux échantillons et l'entrée de la détection synchrone cf section 2.3.1.2. D'autre part, les mesures à $f < 30\text{mHz}$ nécessitaient de prendre une constante de temps de 300s . Parvenir à équilibrer le pont de mesure prenait donc plusieurs heures et mesurer $V(3\omega)$ à une tension source donnée durait une heure. Comme en moyenne, nous mesurions $V(3\omega)$ à douze valeurs de V_{appl} différentes, l'expérience durait, en tout, plus de dix-huit heures.

Comparaison Intéressons nous maintenant à la dépendance en température du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} extraite des séries n°2 et 3. Pour les raisons évoquées à la section 3.1.3.2, nous observons 10% de différence entre les valeurs de $X_{3,3}(\omega, T)$ de la série n°1 et celles des séries n°2 et 3. Toutefois, comme l'illustre la figure 3.11, les dépendances en température de N_{corr} extraites de la série n°1 ou des séries n°2 et 3 sont identiques si les données sont normalisées à 1 à une température de référence. Sur la figure 3.11, cette dernière vaut 204.5K .

3.4.2 Ecarts à la courbe maîtresse visibles à hautes fréquences

Dans cette section, nous allons étudier les écarts à la courbe maîtresse en f/f_α de $X_{3,3}(\omega, T)$ présents à hautes fréquences. Ces écarts sont visibles à $f/f_\alpha > 1$ sur la figure 3.10. Dans un premier temps, nous verrons que contrairement à ce que prévoyaient les travaux théoriques de Tarzia *et al* [138] réalisés à $T > T_{MCT}$, l'exposant b caractérisant la première décroissance en loi de puissance de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ n'est pas indépendant de la température. Ensuite, nous mettrons en évidence un changement de pente pour des valeurs de f/f_α de l'ordre de 10^3 non prévu par Tarzia *et al*.

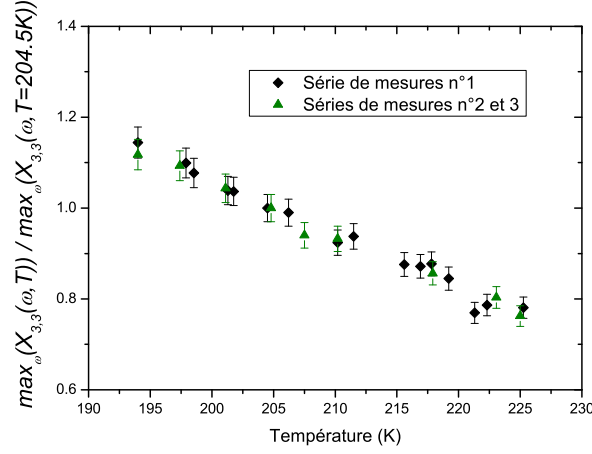


FIGURE 3.11 – **Dépendance en température de $\max_{\omega}(|X_{3,3}(\omega, T)|)$. Comparaison entre la première série de mesures et les séries n°2 et 3.** Les losanges noirs représentent les données acquises lors de la première série de mesures et les triangles verts celles acquises lors des deuxième et troisième séries de mesures. Les données ont été normalisées à 1 à $T = 204.5K$. D'après [1], $\max_{\omega}(|X_{3,3}(\omega, T)|)$ est égal à $N_{corr;3,3}H(\omega\tau_{\alpha}(T))$. Les dépendances en température de N_{corr} extraites des trois séries de mesures sont en bon accord.

3.4.2.1 Variation en température de l'exposant b

Les écarts à la courbe maîtresse en f/f_{α} du module de $X_{3,3}(\omega, T)$, visibles dans l'insert de la figure 3.10 pour f/f_{α} compris entre 1 et 1000, proviennent du fait que la valeur de l'exposant b qui caractérise la première décroissance en loi de puissance de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ augmente avec la température.

Dépendance en température de $b(T)$ La dépendance en température de $b(T)$ est représentée sur la figure 3.12. Les valeurs de $b(T)$ ont été obtenues en ajustant une loi de puissance en $(\omega\tau_{\alpha})^{-b}$, entre $f/f_{\alpha} = 1$ et $f/f_{\alpha} = 100$, aux données présentées sur la figure 3.10. Entre $T = 194K$ et $T = 217.9K$, $b(T)$ augmente d'environ 25%. Notons que deux régimes de température peuvent être distingués : à $T > 204.7K$, $b(T)$ augmente plus vite qu'à $T < 204.7K$. Cette augmentation de $b(T)$ avec la température se traduit par une diminution de la valeur asymptotique de la phase de $X_{3,3}(\omega, T)$, telle que l'on peut la mesurer autour de $f/f_{\alpha} = 100$. De plus, nous avons observé que cette dernière est liée à la valeur de $b(T)$ par la relation empirique $\phi = -b \times 90^{\circ}$. Ceci peut se justifier en supposant que $\chi_{3,3}(\omega, T)$ doit décroître en $(c + if/f_{\alpha})^{-b}$ où c est une constante. En effet, dans ce cas, $\phi(X_{3,3}(f/f_{\alpha} \gg 1, T)) = -b(T)\frac{\pi}{2}$ radians soit $-b \times 90^{\circ}$.

Comparaison avec $\hat{\chi}_T(2\omega)$ D'après les travaux théoriques de Tarzia *et al* [138], la dépendance en fréquence de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ doit être similaire à celle de $\hat{\chi}_T(2\omega)$. Comme nous l'avons vu à la section 3.3.1, pour $f/f_{\alpha} > 1$, $X_{3,3}(\omega, T)$ et $\hat{X}_T(2\omega)$ décroissent en

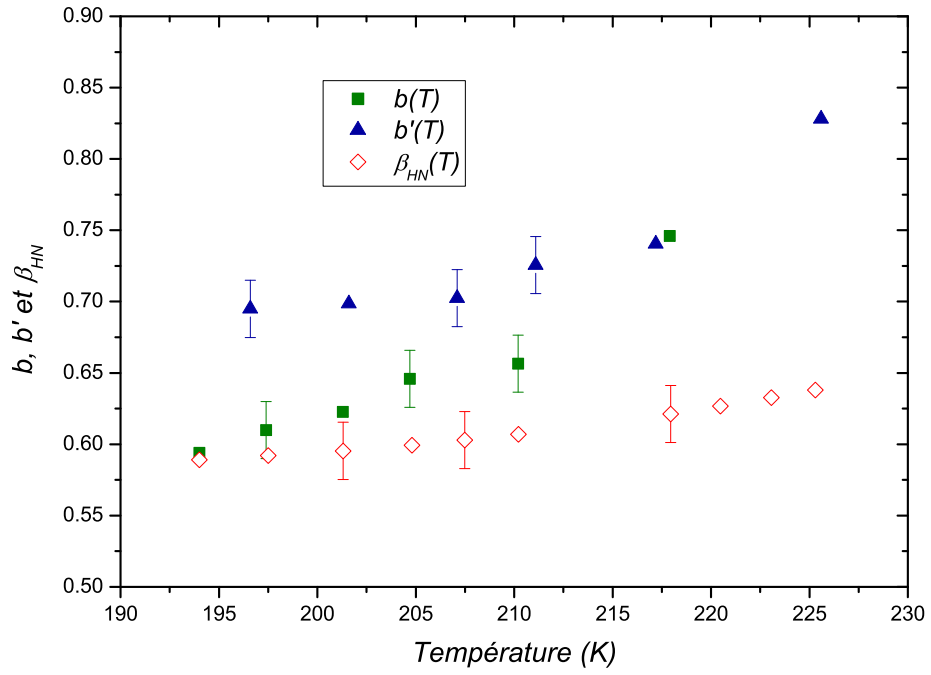


FIGURE 3.12 – **Dépendance en température de l'exposant $b(T)$. Comparaison avec $b'(T)$ et β_{HN} .** L'exposant caractérisant la première décroissance en loi de puissance de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ n'est pas indépendant de la température. Cet exposant $b(T)$ est représenté par des carrés verts. Les triangles bleus symbolisent l'exposant $b'(T)$ qui caractérise la première décroissance en loi de puissance de $\hat{\chi}_T(2\omega)$. Les losanges rouges représentent l'exposant β_{HN} déduit de l'ajustement de la loi d'Havriliak-Negami à la constante diélectrique complexe ϵ du glycérol. A une température donnée, les valeurs de $b(T)$, $b'(T)$ et β_{HN} diffèrent. De plus, $b(T)$ varie plus vite que $b'(T)$ et que β_{HN} .

suivant des lois de puissance ayant des exposants proches. Nous appelons b' l'exposant caractérisant la décroissance de $\hat{\chi}_T(2\omega)$. Nous avons déterminé ce dernier pour six températures comprises entre $194K$ et $230K$ à partir des données de [115]. Ces résultats avaient été obtenus durant la thèse de C. Crauste-Thibierge en utilisant le même dispositif expérimental que celui que nous utilisons lors des mesures de la réponse linéaire due à $\chi_1(\omega, T)$. Les valeurs de b' ont été obtenues en ajustant une loi de puissance en $(\omega\tau_\alpha)^{-b}$, entre $f/f_\alpha = 2.5$ et $f/f_\alpha = 50$. La gamme de fit est plus étroite pour $\hat{\chi}_T(2\omega)$ que pour $\chi_{3,3}(\omega, T)$ car un changement de pente se fait pour des valeurs de f/f_α plus petites sur $\hat{\chi}_T(2\omega)$ que sur $\chi_{3,3}(\omega, T)$ (confère figure 3.13). Contrairement à ce qui est attendu dans le cadre de la théorie de couplage de modes, la valeur de b' diminue avec la température. Le fait que la valeur de b évolue de la même façon n'est donc pas étonnant. La dépendance en température de $b'(T)$ est représentée sur la figure 3.12. Nous observons que $b'(T)$ varie moins vite que $b(T)$ et que l'écart entre $b'(T)$ et $b(T)$ diminue lorsque la température augmente.

Comparaison avec $\epsilon''(\omega)$ La partie imaginaire $\epsilon''(\omega)$ de la constante diélectrique complexe $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ décroît en suivant une loi de puissance caractérisée par un exposant que nous notons b'' . L'exposant b'' peut être déterminé en paramétrisant une fonction de Cole-Davidson aux mesures [7, 127] ou en ajustant une loi de puissance en $(\omega\tau_\alpha)^{-b''}$. Les deux méthodes donnent des résultats compatibles. De plus, nous avons observé que la variation en température de $b''(T)$ est la même que celle de $\beta_{HN}(T)$ tel qu'il est défini par l'équation 3.21 ; même si la valeur absolue de $b''(T)$ est inférieure à celle de $\beta_{HN}(T)$ de 0.03. C'est pourquoi nous avons porté la dépendance en température de $\beta_{HN}(T)$ sur la figure 3.12. Cette dernière est plus faible que celle de $b(T)$. Notons toutefois que, comme attendu, les valeurs de $b(T)$ et de $\beta_{HN}(T)$ sont proches. L'écart entre ces valeurs diminue avec la température.

Impact sur la détermination de la dépendance en température de N_{corr} La dépendance en température de $b(T)$ induit des écarts à la courbe maîtresse en f/f_α d'autant plus grands que f/f_α est grand. Or, la dépendance en température du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} ne peut être déduite des mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ que si les écarts à la courbe maîtresse sont négligeables. De ce fait, la dépendance en température de N_{corr} ne peut être calculée à partir des mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ en $f/f_\alpha = 100$, par exemple ! En effet, entre $T = 204.7K$ et $194K$, $|X_{3,3}(T)|$ augmente de 12% en $f/f_\alpha = 0.21$, de 35% en $f/f_\alpha = 2.5$, de 42% en $f/f_\alpha = 10$ et de 69% en $f/f_\alpha = 100$. Dans la section 3.4.3.3, nous verrons que le fait que $|X_{3,3}(T)|$ en $f/f_\alpha = 2.5$ augmente plus vite que $|X_{3,3}(T)|$ en $f/f_\alpha = 0.21$ est du à la présence d'une contribution triviale non négligeable autour du maximum en fréquence de $|X_{3,3}(T)|$. De plus, comme nous pouvons le voir sur la figure 3.10 les écarts à la courbe maîtresse sont faibles en $f/f_\alpha = 2.5$. La dépendance en température de N_{corr} pourra donc être extraite de la mesure de $|X_{3,3}(T)|$ en $f/f_\alpha = 2.5$.

Conclusion Les effets d'échauffement du liquide surfondu étant négligeables (confère section 4.4), la dépendance en température de l'exposant b a pu être mesurée avec précision. $b(T)$ augmente avec la température et induit de forts écarts à la courbe maîtresse

en f/f_α pour $f/f_\alpha > 5$. Comme nous le verrons dans la section 3.4.3, la contribution triviale est négligeable pour $f/f_\alpha > 1$. La dépendance en température de $b(T)$ provient donc du fait que nos mesures ont été faites dans une gamme de température inférieure à T_{MCT} et où N_{corr} n'est pas très grand. Notons que ces écarts à la courbe maîtresse en f/f_α ne remettent pas en cause la prédiction théorique de Bouchaud et Biroli qui établit un lien direct entre N_{corr} et $\chi_{3,3}(\omega, T)$ car ces écarts sont négligeables autour du maximum en fréquence de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ à $T \leq 217.9K$.

3.4.2.2 Présence d'une seconde décroissance en loi de puissance

A l'aide des données acquises à $T = 194K$ et à l'équilibre à $T < T_g$, nous avons cherché à mettre en évidence la présence d'une seconde décroissance en loi de puissance pour des fréquences grandes devant f_α .

Prédictions théoriques concernant le régime β Comme nous l'avons vu dans la section 3.2.2, Tarzia *et al* prédisent que dans le régime β i.e. lorsque $\omega \approx 1/\tau_\beta$, $\chi_{3,3}(\omega)$ décroît en suivant une loi de puissance en $(\omega\tau_\beta)^{-b}$ à ω petit puis en $(\omega\tau_\beta)^{-a}$ à ω grand. De plus $\chi_{3,3}(\omega)$ devrait pouvoir s'écrire sous la forme $\chi_{3,3}(\omega) = (1/\sqrt{\epsilon})\mathcal{F}(\omega\tau_\beta)$ où \mathcal{F} est une fonction d'échelle et $\epsilon = T - T_{MCT}$. Remarquons que dans le cadre de la théorie de couplage de modes, à $T > T_{MCT}$, les exposants a et b sont indépendants de la température et reliés par l'équation 1.18.

D'après les simulations numériques menées par Chong *et al* [151], $a = 0.312$ et $b = 0.583$. Ces valeurs sont proches de celles déterminées par Lunkenheimer *et al* [23] à partir de l'étude de la partie imaginaire de la susceptibilité diélectrique linéaire à $T > T_{MCT}$ (confère section 1.4.3.2). En effet, ils obtiennent : $a = 0.325$ et $b = 0.63$. A $T = 194K$, nous avons mesuré $b = 0.59 \pm 0.02$, on s'attendrait donc à ce que a vaille 0.32 ± 0.02 .

Limitations expérimentales et motivations Notre méthode de spectroscopie diélectrique nous permet d'étudier la gamme de fréquence incluse entre $10mHz$ et $200kHz$. Or, d'après les mesures réalisées par Lunkenheimer *et al* [7], le régime β correspond à un domaine de fréquence compris entre 10^8 et $10^{11}Hz$ pour $T \in [179, 230K]$ (confère 1.2.1.2). De ce fait, nous n'avons pas pu mesurer $\chi_{3,3}(\omega, T)$ à des fréquences de l'ordre de $1/\tau_\beta$. Nous ne pouvons donc pas rechercher une courbe maîtresse en $\omega\tau_\beta$ ni espérer mesurer la valeur de l'exposant a . Par contre, nous pouvons comparer les dépendances en fréquences de $\chi_{3,3}(\omega)$ et $\hat{\chi}_T(2\omega)$ pour des fréquences grandes devant f_α puisque selon Tarzia *et al* elles doivent être identiques.

Rappelons aussi que dans la gamme de température étudiée la décroissance de $\epsilon''(\omega)$ entre f_α et f_β ne suit pas une loi en ω^{-b} comme le prédit la théorie de couplage de modes mais est caractérisée par au moins deux lois de puissance consécutives (voir figure 1.9). Ces dernières proviennent de l'apparition d'une aile β sur le spectre de $\epsilon''(\omega)$ à $T < T_{MCT}$. De ce fait, nous avons voulu vérifier si la décroissance de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ était caractérisée par une seule loi de puissance dans tout le régime α .

Observation d'une diminution de la valeur de l'exposant Les données de $X_{3,3}(\omega)$ acquises à $T = 194K$ sont représentées sur le graphe de gauche de la figure 3.13. Pour f/f_α compris entre 1 et 800, $|X_{3,3}(\omega)|$ décroît en suivant une loi de puissance caractérisée par l'exposant $-b = -0.59 \pm 0.02$. Autour de $f/f_\alpha = 100$, la phase de $X_{3,3}(\omega)$ est constante et vaut $-53 \pm 6^\circ$. Pour $f/f_\alpha > 800$, des écarts à la loi de puissance en $(\omega\tau_\alpha)^{-b}$ sont visibles. Ce résultat est en désaccord avec la prédiction théorique de Tarzia *et al* puisqu'elle prévoit une seule loi de puissance dans le régime α . Pour $f/f_\alpha > 1000$, $|X_{3,3}(\omega)|$ décroît en suivant une loi de puissance en $(\omega\tau_\alpha)^{-0.50}$. Comme attendu, cette valeur n'est pas en accord avec la valeur de a calculée dans le cadre de la théorie de couplage de modes. La diminution de la valeur de l'exposant se traduit par une augmentation de la valeur de la phase. Ainsi à $f/f_\alpha \sim 10^4$, cette dernière vaut $-42 \pm 6^\circ$.

Les données mesurées à l'équilibre dans la phase vitreuse à $T = 180.17K$ et $T = 182.66K$ sont représentées sur la figure 3.14. A titre comparatif, les mesures réalisées à $T = 194K$ sont aussi portées. Pour $T = 182.66K$, la valeur de l'exposant b peut être mesurée. Elle vaut 0.55 ± 0.04 . Cette valeur s'inscrit correctement dans la dépendance en température de $b(T)$ représentée sur la figure 3.12. De plus, nous observons sur les mesures réalisées à $T < T_g$ une diminution de l'exposant lorsque la fréquence augmente. Tout comme à $T > T_g$, cette diminution de l'exposant s'accompagne par une augmentation des valeurs des phases. Pour $f/f_\alpha \sim 10^5$, l'exposant est de l'ordre de 0.36 ± 0.03 à $T = 182.66K$. Notons que les courbes acquises à $T < T_g$ ne contiennent pas assez de points pour que nous puissions déterminer si au-delà de $f/f_\alpha = 10^4$ la valeur de l'exposant varie continument avec la fréquence.

Comparaison à la dépendance en fréquence de $|\hat{X}_T(2\omega)|$ La figure 3.13 permet de comparer les dépendances en fréquences de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et de $|\hat{X}_T(2\omega)|$ pour des fréquences grandes devant f_α . La dépendance en fréquence de $|\hat{X}_T(2\omega)|$ à $T = 196.6K$ publiée dans [115] est représentée sur le graphe de droite de la figure 3.13. Pour f/f_α compris entre 1 et 50, $|\hat{X}_T(2\omega)|$ décroît en suivant une loi de puissance caractérisée par l'exposant $-b' = -0.69 \pm 0.02$. Ensuite, la valeur de l'exposant change et diminue progressivement. Pour $f/f_\alpha > 10^4$, l'exposant vaut 0.23 ± 0.02 . Nous en concluons que pour $f/f_\alpha > 50$, contrairement aux prédictions théoriques de Tarzia *et al*, $|X_{3,3}(\omega)|$ et $|\hat{X}_T(2\omega)|$ n'ont pas la même dépendance en fréquence. La diminution de l'exposant est plus marquée sur $|\hat{X}_T(2\omega)|$ à $T = 196.6K$ que sur $|X_{3,3}(\omega)|$ à $T = 194K$. En effet, elle débute deux décades après le maximum de $|\hat{X}_T(2\omega)|$ et trois décades et demi après celui de $|X_{3,3}(\omega)|$. Notons que cela ne peut pas être expliqué par le fait, qu'entre $196.6K$ et $194K$, τ_α augmente d'un facteur 3.2.

Conclusion Bien que nous n'ayons pas pu mesurer $\chi_{3,3}(\omega, T)$ dans le régime β , nous avons observé une diminution de la valeur de l'exposant décrivant la décroissance de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ pour des fréquences de l'ordre de $10^3 f_\alpha$. A une température donnée, $\chi_{3,3}(\omega, T)$ décroît de plus en plus lentement à mesure que la fréquence augmente. A un rapport f/f_α donné, la valeur de l'exposant dépend finement de la température. C'est pourquoi les mesures à $180.17K$ et $182.66K$ ne sont pas superposables à celles acquises à $194K$. Par contre, une courbe maîtresse en f/f_α peut être obtenue pour les mesures acquises à $T < T_g$ à environ $2.5K$ d'intervalle.

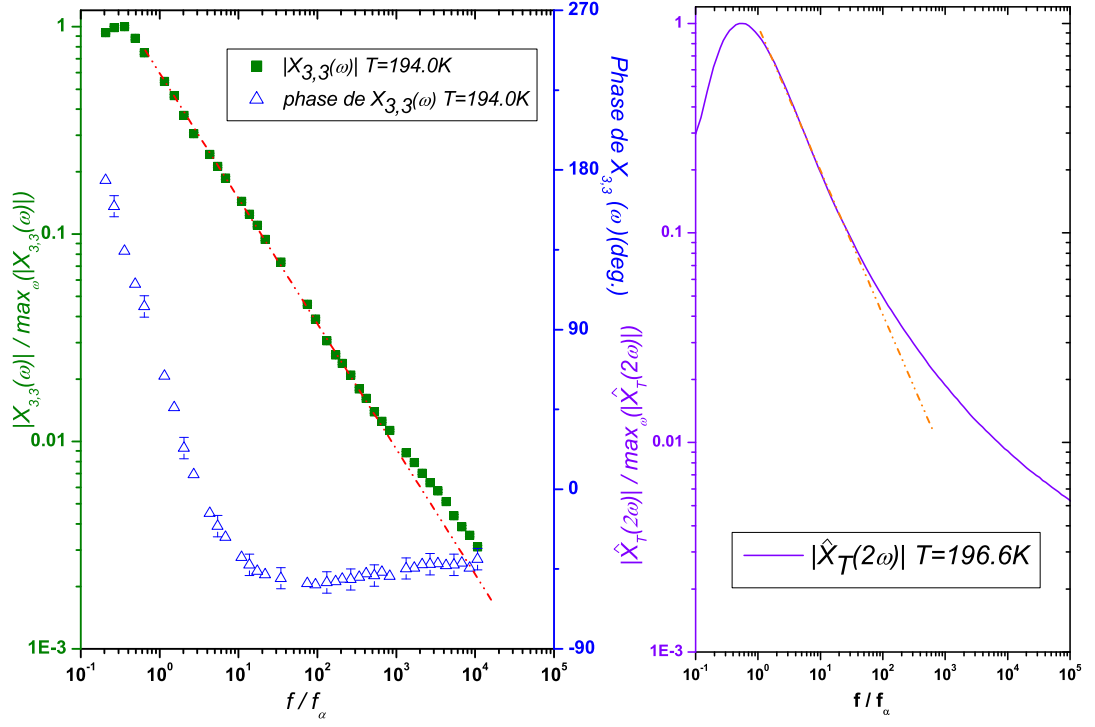


FIGURE 3.13 – **Présence d’une seconde décroissance en loi de puissance sur $X_{3,3}(\omega, T)$. Comparaison avec $\hat{X}_T(2\omega)$.** Sur le graphe de gauche, pour $T = 194K$, sont représentés le module et la phase de $|X_{3,3}(\omega)|$ normalisé à 1 en son maximum. $|X_{3,3}(\omega)|$ symbolisé par des carrés verts est porté sur l’axe de gauche. La phase de $X_{3,3}(\omega)$ représentée par des triangles bleus est portée sur l’axe de droite. La ligne en pointillés rouges représente la première décroissance en loi de puissance caractérisée par l’exposant $-b = -0.59 \pm 0.02$. Sur le graphe de droite, pour $T = 196.6K$, $|\hat{X}_T(2\omega)|$ normalisé à 1 en son maximum est représenté par la ligne continue violette. Ces données proviennent de [115]. La ligne en pointillés oranges souligne la première décroissance en loi de puissance caractérisée par l’exposant $-b' = -0.69 \pm 0.02$. Le changement de pente est plus aisément visible sur $|\hat{X}_T(2\omega)|$ que sur $|X_{3,3}(\omega)|$. En effet, le changement de pente débute deux décades après le maximum de $|\hat{X}_T(2\omega)|$ et trois décades et demi après celui de $|X_{3,3}(\omega)|$. Ce changement de pente se traduit par une modification de la valeur asymptotique de la phase de $X_{3,3}(\omega)$.

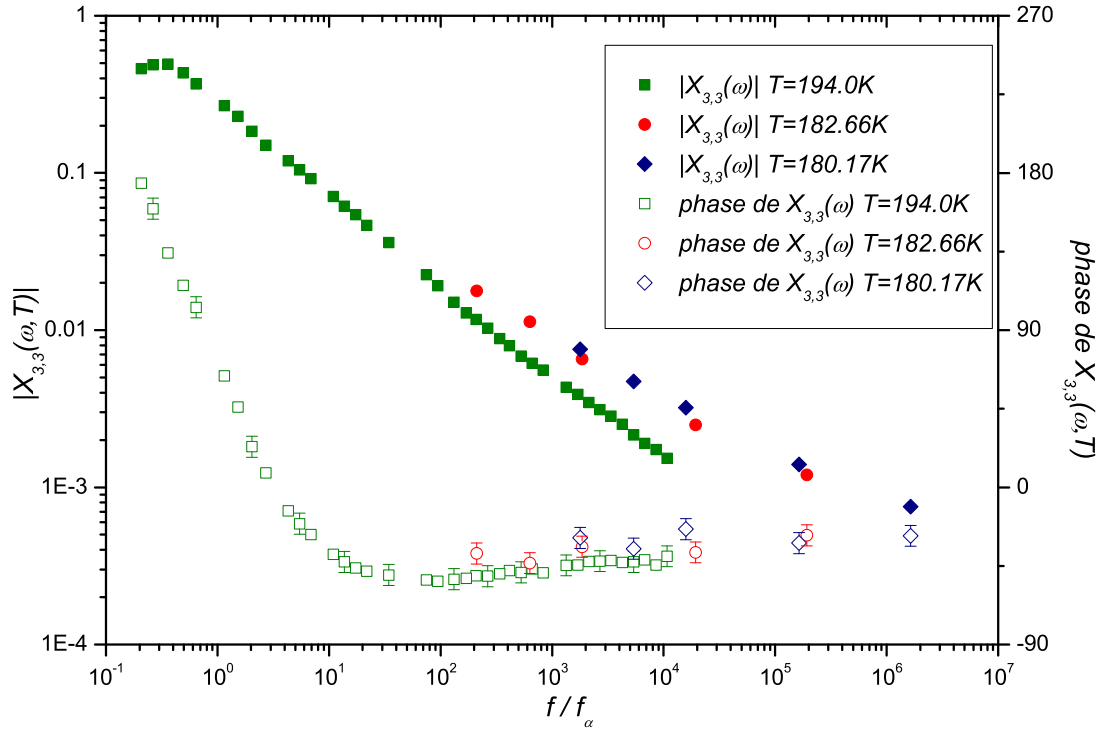


FIGURE 3.14 – **Dépendance en fréquence de $X_{3,3}(\omega)$ à $T = 194K$. Comparaison avec les données acquises à $T < T_g$ sur système équilibré.** Les mesures réalisées à $T = 194K$ sont représentées par des carrés verts. Celles à $T = 182.66K$ sont symbolisées par des ronds rouges et celles à $T = 180.17K$ par des losanges bleus. Les symboles pleins représentent les modules portés sur l'axe de gauche et les symboles creux les phases portés sur l'axe de droite. Les erreurs sur les modules sont de la taille des points. Comme les exposants décrivant la décroissance de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ dans le régime α varient avec la température, les mesures à $180.17K$ et $182.66K$ ne sont pas superposables à celles acquises à $194K$. Par contre, notons qu'une courbe maîtresse en f/f_α peut être obtenue pour les mesures acquises à $T < T_g$ à environ $2.5K$ d'intervalle.

3.4.3 Ecarts à la courbe maîtresse visibles à basses fréquences

Dans cette section, nous allons étudier les écarts à la courbe maîtresse de $X_{3,3}(\omega, T)$ présents à basses fréquences. Ces écarts sont visibles à $f/f_\alpha < 0.04$ sur la figure 3.10. Dans un premier temps, nous verrons que ces écarts sont dus à la présence d'une contribution triviale indépendante de la température dans le signal non linéaire mesuré. Ensuite, nous proposerons une modélisation de la contribution triviale à partir des calculs de Déjardin et Kalmykov [145]. Dans un troisième temps, l'impact de cette contribution triviale sur l'estimation de la dépendance en température du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} à partir des mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ sera discutée. Enfin, nous essayerons d'extraire cette contribution triviale de nos mesures.

Une partie des résultats présentés dans cette section seront publiés dans [137].

3.4.3.1 Présence d'une contribution triviale non négligeable

L'une des plus importantes prédictions théoriques de Bouchaud, Biroli, Tarzia *et al* est l'existence de courbes maîtresses ne dépendant que de f/f_α pour le module et la phase de $X_{3,3}(\omega, T)$. Expérimentalement, des écarts à ces courbes maîtresses sont visibles à basses fréquence, i.e. à $f/f_\alpha < 0.04$, dans l'insert de la figure 3.15. Ces écarts sont dûs au fait que deux mécanismes physiques contribuent à la susceptibilité diélectrique non linéaire χ_3 . Le premier est lié aux corrélations dynamiques qui s'établissent entre les molécules lorsque la température diminue. Il est relié au nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} via l'équation suivante :

$$\chi_{3,3;singulier}(\omega, T) = \frac{\epsilon_0(\chi_s(T))^2 a^3}{k_B T} N_{corr;3,3}(T) H(\omega \tau_\alpha(T)) \quad (3.48)$$

Cette contribution à $\chi_{3,3}(\omega, T)$ est nommée contribution singulière afin de souligner son lien avec l'existence d'un ordre amorphe dynamique qui émerge dans le système à mesure que l'on abaisse la température. Le second provient principalement d'effets dus à la saturation des dipôles. Cette contribution à $\chi_{3,3}(\omega, T)$ est nommée triviale car elle est présente que le système étudié ait des corrélations vitreuses ou non. Si $N_{corr} \gg 1$, la contribution triviale est négligeable devant la contribution singulière. Mais puisque les mesures ont été prises dans une gamme de température où N_{corr} n'est pas très grand [115], la contribution triviale n'est pas négligeable. Or, étant donné que la contribution singulière diminue fortement à basses fréquences cf figure 3.7, la contribution triviale prime à basses fréquences et est responsable des écarts aux courbes maîtresses de $X_{3,3}(\omega, T)$.

Sur la figure 3.15, nous pouvons voir qu'à basses fréquences i.e. à $f/f_\alpha < 0.04$, les courbes donnant $X_{3,3}(\omega, T)$ atterrissent sur un plateau dont l'amplitude ne dépend pas de la température. Ce plateau reflète la présence de la contribution triviale. Cette dernière est donc indépendante de la température, contrairement à la contribution singulière.

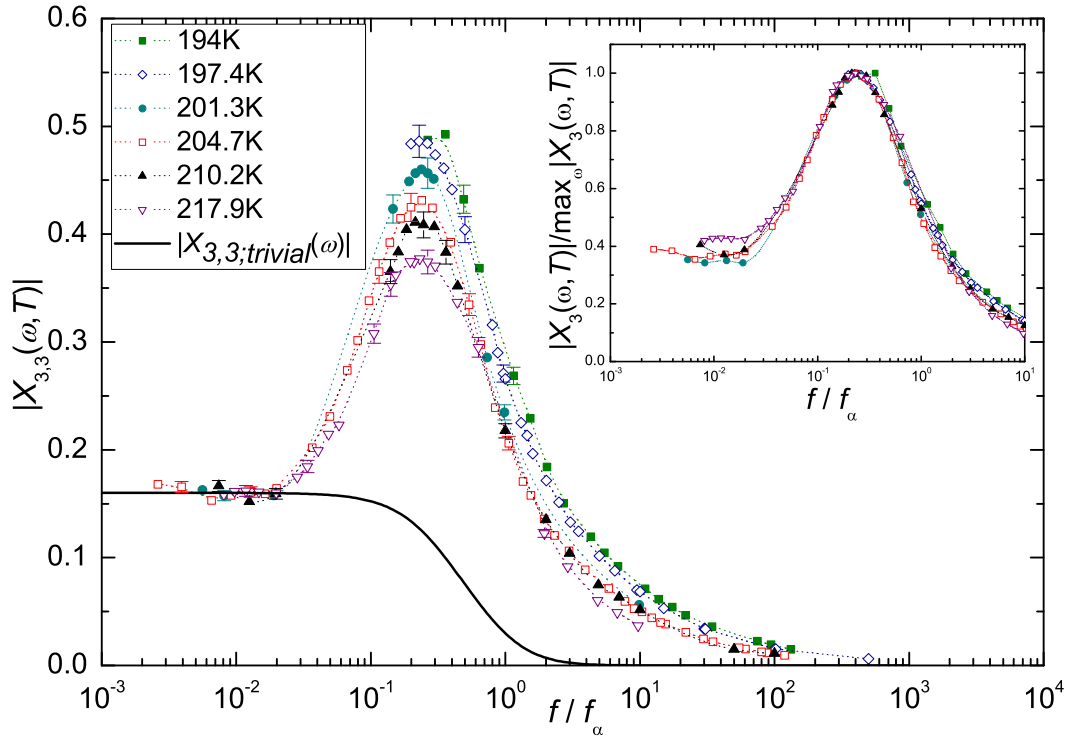


FIGURE 3.15 – **Présence d’une contribution triviale dans le signal non-linéaire mesuré et proposition d’une modélisation [145].** A basses fréquences i.e. à $f/f_\alpha < 0.04$, les courbes donnant $X_{3,3}(\omega, T)$ atterrissent sur un plateau dont l’amplitude ne dépend pas de la température. Cela explique pourquoi des écarts à la courbe maîtresse du module de $X_{3,3}(\omega, T)$ sont visibles à $f/f_\alpha < 0.04$ dans l’insert. Ces plateaux sont dus à la présence d’une contribution dite triviale, non négligeable, dans le signal non linéaire mesuré. Déjardin et Kalmykov [145] ont étudié la contribution triviale due aux effets de saturation de la polarisation de dipôles indépendants. La ligne noire représente le module de $|X_{3,3;trivial}(\omega)|$ calculé à partir de [145]. La valeur de $|X_{3,3;trivial}|$ a été multiplié par 0.8 pour rendre compte de nos mesures.

3.4.3.2 Vers une modélisation de la contribution triviale

D'après Déjardin et Kalmykov [145], il est possible de calculer la contribution triviale. Dans cette section, nous allons présenter les résultats obtenus à partir de leur calcul puis nous comparerons, dans la limite des basses fréquences, la contribution triviale calculée à nos résultats expérimentaux. Enfin, nous verrons pourquoi ce calcul ne constitue qu'une première approche de la modélisation de la contribution triviale.

Calcul de la contribution triviale Déjardin et Kalmykov [145] ont calculé la contribution triviale due à la saturation de la polarisation de dipôles indépendants. Cet effet est bien connu : lorsque le champ devient fort, les dipôles s'alignent complètement avec le champ et la polarisation sature. La susceptibilité $(\frac{P}{E})$ diminue donc à champ fort, ce qui équivaut à une susceptibilité diélectrique non linéaire négative. Cet effet est attendu dans tous les liquides polarisables et n'est pas spécifique de la transition vitreuse. Pour le calculer, Déjardin et Kalmykov étudient la relaxation diélectrique non linéaire d'un groupe de particules rigides, symétriques et polaires. Ces particules sont diluées dans un solvant non polaire afin de pouvoir les considérer comme étant indépendantes les unes des autres. Un fort champ électrique est appliqué au système. Il influe sur le mouvement Brownien rotationnel (et non inertiel) des particules polaires, ce qui produit une réponse diélectrique. Dans [145], cette réponse est calculée en développant les fonctions de relaxation en série de Fourier dans le domaine temporel. Ensuite, pour chaque terme de chaque développement, des relations de récurrence infinies sont obtenues. Enfin, la solution exacte de ces relations de récurrence infinies est écrite sous la forme d'une matrice à fraction continue. Pour un champ électrique de la forme $E(t) = E \cos(\omega t)$, l'équation (21) de leur article donne :

$$\frac{\chi_{3,3;D\&K}(\omega, T)}{\chi_{3,3;D\&K}(\omega = 0)} = -3 \frac{3 - 17\omega^2\tau_D^2 + i\omega\tau_D(14 - 6\omega^2\tau_D^2)}{(1 + \omega^2\tau_D^2)(9 + 4\omega^2\tau_D^2)(1 + 9\omega^2\tau_D^2)} \quad (3.49)$$

où τ_D est le temps de relaxation de Debye : $\chi_1'' \propto \frac{\omega\tau_D}{1+\omega^2\tau_D^2}$, i.e. χ_1'' atteint sa valeur maximale à la fréquence $f_D = 1/(2\pi\tau_D)$. Le calcul de $\chi_{3,3}(\omega = 0)$ se fait à partir des équations (7) et (19) de l'article de Déjardin et Kalmykov [145], nous obtenons :

$$\chi_{3,3;D\&K}(\omega = 0) = \frac{\epsilon_0(\chi_s(T))^2}{k_B T N_0} \frac{1}{5} \quad (3.50)$$

où N_0 est le nombre de particules polaires par unité de volume et $\chi_s(T)$ la susceptibilité linéaire statique. Pour appliquer les équations 3.49 et 3.50 au cas du glycérol, nous prenons $f_D = f_\alpha$ et $N_0 = 1/a^3$ avec a^3 le volume moléculaire du glycérol. De ce fait, nous pouvons écrire :

$$\chi_{3,3;trivial}(\omega, T) = \frac{\epsilon_0(\chi_s(T))^2 a^3}{k_B T} \left(\frac{1}{5} \frac{\chi_{3,3;D\&K}(\omega)}{\chi_{3,3;D\&K}(\omega = 0)} \right) \quad (3.51)$$

La quantité $\frac{\chi_{3,3;D\&K}(\omega)}{\chi_{3,3;D\&K}(\omega=0)}$ dépend seulement de f/f_α . De ce fait, l'équation 3.51 qui permet de calculer la contribution triviale à partir des travaux de Déjardin et Kalmykov est formellement similaire à l'équation 3.48 qui donne un lien direct entre la partie

singulière de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et N_{corr} . La susceptibilité diélectrique non linéaire adimensionnée $X_{3,3;trivial}(\omega, T) = \frac{\chi_{3,3;trivial}(\omega)}{\frac{\epsilon_0(\chi_s(T))^2 a^3}{k_B T}}$ pourra donc être comparée à $X_{3,3}(\omega, T)$.

Remarquons qu'aux temps longs devant τ_α , une molécule donnée aura appartenue à différentes hétérogénéités dynamiques à cause de l'écoulement du liquide qui détruit toute corrélation à long terme. De ce fait, sur des temps très longs, i.e. à $\omega\tau_\alpha \ll 1$, chaque molécule n'est en moyenne corrélée à aucune autre. C'est pourquoi, dans la limite des basses fréquences, les effets triviaux peuvent être modélisés en considérant que les molécules sont indépendantes les unes des autres.

Comparaison avec les résultats expérimentaux La figure 3.16 présente les résultats obtenus pour le module et la phase de $X_{3,3;trivial}$. Nous observons que :

- Contrairement à $|X_{3,3}(\omega, T)|$, $|X_{3,3;trivial}(\omega, T)|$ n'a pas une forme piquée en fréquence. L'allure piquée en fréquence provient donc bien de la contribution singulière i.e. de la présence des corrélations vitreuses ;
- Les équations 3.49 à 3.51 montrent que l'amplitude de $|X_{3,3;trivial}(\omega, T)|$ ne dépend pas de la température. Dans l'expression de $X_{3,3;trivial}(\omega, T)$, la température intervient via τ_D puisque nous avons posé $f_D = f_\alpha$. De ce fait, quand la température diminue, la courbe donnant $|X_{3,3;trivial}(\omega, T)|$ en fonction de la fréquence se décale vers la gauche mais l'amplitude de $\max_\omega |X_{3,3;trivial}(\omega, T)| = |X_{3,3;trivial}(\omega = 0)|$ n'augmente pas, contrairement à l'amplitude de $\max_\omega |X_{3,3}(\omega, T)|$. L'augmentation de $\max_\omega |X_{3,3}(\omega, T)|$ est donc bien due à la partie singulière i.e. à la croissance du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} ;
- $|X_{3,3;trivial}(\omega, T)|$ atteint son maximum en $\omega = 0$. De ce fait, on s'attend à ce que la contribution triviale domine le signal mesuré à basses fréquences. Cela est vérifié expérimentalement puisque à $f/f_\alpha < 0.04$, nous mesurons un plateau dont l'amplitude ne dépend pas de la température ;
- A $f \gg f_\alpha$, $|X_{3,3;trivial}(\omega, T)|$ décroît en suivant une loi de puissance en $(f/f_\alpha)^{-3}$.

D'après Déjardin et Kalmykov [145], $|X_{3,3;trivial}(\omega = 0)| = 0.2$ et

$Phase(X_{3,3;trivial}(\omega = 0)) = 180^\circ$. Sur la figure 3.15, nous observons à $f/f_\alpha < 0.04$, un plateau sur le module de $X_{3,3}(\omega, T)$ dont l'amplitude, indépendante de la température, vaut 0.160 ± 0.004 . Par contre, comme l'illustre la figure 3.10, à $f/f_\alpha < 0.04$ les valeurs des phases de $X_{3,3}(\omega, T)$ sont plus dispersées. Un moyennage sur 19 points dans la zone $0.002 < f/f_\alpha < 0.02$ donne : $Phase(X_{3,3}) = 190 \pm 6^\circ$. Le calcul de Déjardin et Kalmykov approxime donc le module à 25% près et la phase à moins de 10° près. De ce fait, sur la figure 3.15, nous avons porté le module de $X_{3,3;trivial}$ multiplié par 0.8 afin de pouvoir comparer la contribution triviale calculée à nos résultats expérimentaux. Ainsi, nous observons que si le calcul de Déjardin et Kalmykov modélise de manière réaliste la contribution triviale, cette dernière est non négligeable autour du maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$.

Limites du calcul de Déjardin et Kalmykov Dans leur calcul de la contribution triviale de la susceptibilité diélectrique non linéaire, Déjardin et Kalmykov calculent la réponse non linéaire de dipôles indépendants. Or, dans le glycérol, il y a trois dipôles par molécules [144]. La situation est donc plus compliquée. Par ailleurs, il est nécessaire

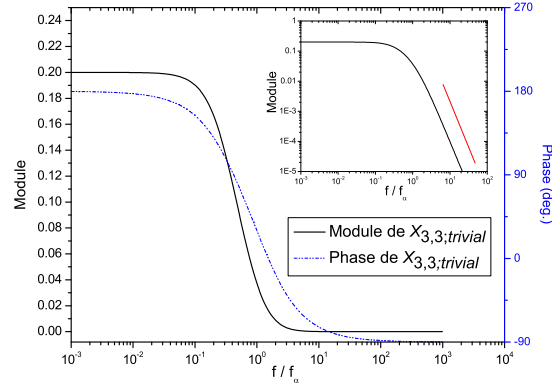


FIGURE 3.16 – **Une modélisation possible des effets triviaux.** D’après Déjardin et Kalmykov [145], il est possible de calculer la contribution triviale. La ligne noire représente le module de $X_{3,3;trivial}(\omega)$ portée sur l’axe de gauche et la ligne en pointillée bleue symbolise la phase de $X_{3,3;trivial}(\omega)$ portée sur l’axe de droite. $|X_{3,3;trivial}(\omega)|$ n’est pas piqué en fréquence et son amplitude ne dépend pas de la température. $|X_{3,3;trivial}(\omega)|$ est maximum en $\omega = 0$ et décroît en f^{-3} pour $f \gg f_\alpha$ comme nous pouvons le voir dans l’insert où le module de $X_{3,3;trivial}(\omega)$ est porté en log/log. Le trait plein rouge représente cette loi de puissance.

de prendre en compte le champ local. Le calcul de Déjardin et Kalmykov est donc seulement une première approche de ce que pourrait être une modélisation complète de la contribution triviale. Cependant, les travaux de Déjardin et Kalmykov sont, à notre connaissance, les seuls qui permettent de calculer la contribution triviale de la susceptibilité diélectrique non linéaire à fréquence finie. En effet, si le calcul de Van Vleck [152] prend en compte le champ local, il n’est valable qu’à fréquence nulle. Notons que ce calcul aboutit, pour le glycérol, à une contribution triviale du même ordre de grandeur que $\chi_{3,3;D\&K}(\omega = 0)$.

3.4.3.3 Impact de la contribution triviale sur $\max_\omega |X_{3,3}(\omega, T)|$

Bien que le calcul de la contribution triviale de la susceptibilité diélectrique non linéaire du glycérol surfondu, à partir des travaux de Déjardin et Kalmykov [145], ne prenne pas en compte le champ local, il apporte des informations qualitatives sur la dépendance en température et en fréquence de $X_{3,3;trivial}(\omega, T)$. Ainsi, il apparaît que la contribution triviale n’est pas négligeable autour du maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$. Par contre, plus on s’éloigne du maximum de $|X_{3,3}(\omega, T)|$, plus l’importance relative de $|X_{3,3;trivial}(\omega, T)|$ diminue. De ce fait, $|X_{3,3}(\omega, T)|$ en $f > f_\alpha$ devrait croître plus vite, lorsque la température diminue, que $\max_\omega |X_{3,3}(\omega, T)|$.

Afin de tester cette hypothèse, nous avons comparé la dépendance en température de $\max_\omega |X_{3,3}(\omega, T)|$ à celle de $|X_{3,3}(\omega, T)|$ en $f/f_\alpha = 2.5$. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.17. Pour pouvoir comparer ces résultats aux mesures de $X_{3,1}(\omega, T)$, dans la section 3.6.2, nous avons restreint notre étude à la gamme de température comprise entre 194.0K et 204.7K. Comme le montre la figure 3.17, $|X_{3,3}(\omega, T)|$ en

$f/f_\alpha = 2.5$ augmente plus vite que $\max_\omega |X_{3,3}(\omega, T)|$. Or, l'exposant b diminue lorsque la température diminue. De ce fait, $|X_{3,3}(f/f_\alpha = 2.5)|$ augmente plus rapidement que si b était constant. Toutefois, cela ne peut pas expliquer la différence observée entre la croissance de $\max_\omega |X_{3,3}(\omega, T)|$ et celle de $|X_{3,3}(f/f_\alpha = 2.5)|$. En effet, en écrivant $|X_{3,3}(f/f_\alpha, T)| = N_{corr;3}^*(T) \left(\frac{f}{f_\alpha}\right)^{-b(T)}$, nous pouvons extraire la dépendance en température de $N_{corr;3}^*(T)$ du fit des courbes de la figure 3.15 entre 1 et 100 f/f_α . Et sur la figure 3.17, nous voyons que la dépendance en température de $N_{corr;3}^*(T)$ est similaire à celle de $|X_{3,3}(f/f_\alpha = 2.5)|$. Il semblerait donc que la croissance de N_{corr} soit plus rapide que celle de $\max_\omega |X_{3,3}(\omega, T)|$. Pour la déterminer avec précision, il faudrait pouvoir s'affranchir de la contribution triviale de la susceptibilité diélectrique non linéaire. C'est ce que nous allons essayer de faire dans la section suivante. Notons que ces résultats seront discutés dans la section 3.6.2.

3.4.3.4 Tentative d'extraction de la contribution triviale

La contribution triviale n'étant pas négligeable autour du maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$, il est important de savoir l'extraire du signal mesuré. Cependant, il n'existe pas de prédiction théorique sur la manière dont les contributions singulière et triviale se combinent pour donner le signal non linéaire mesuré. Nous ignorons donc si elles se somment, se multiplient, ... Remarquons toutefois que nos mesures sont en bon accord avec les prédictions théoriques de Tarzia *et al* à $f/f_\alpha > 1$ (confère figure 3.7) et avec le calcul de Déjardin et Kalmykov à $f/f_\alpha < 0.04$. De ce fait, nous pouvons avancer l'hypothèse que les contributions singulière et triviale se somment (i.e. sont découplées) dans la limite où l'une des deux domine l'autre.

Hypothèse de travail Nous avons donc testé l'hypothèse suivante : à une température T donnée, la contribution triviale $t(\omega)$ et la contribution singulière $s(\omega)$ se somment pour donner le signal mesuré $m(\omega)$. Sous cette hypothèse, les signaux mesurés aux températures T_1 et T_2 avec $T_1 < T_2$ s'écrivent : $m_{T_1}(\omega) = s_{T_1}(\omega) + t_{T_1}(\omega)$ et $m_{T_2}(\omega) = s_{T_2}(\omega) + t_{T_2}(\omega)$. Or la contribution triviale est indépendante de la température donc $t_{T_1}(\omega) = t_{T_2}(\omega) = t(\omega)$. La contribution singulière voit sa valeur maximale augmenter d'un facteur α entre T_2 et T_1 . Cependant, sa dépendance en fréquence dépend de la température via les valeurs des exposants b et a . Toutefois, pour $f/f_\alpha \leq 2.5$, les écarts à la courbe maîtresse dûs à la diminution de b avec la température sont négligeables. Pour $f/f_\alpha \leq 2.5$, nous pouvons donc écrire : $s_{T_1}(\omega) = \alpha s_{T_2}(\omega)$. La contribution triviale est donnée par :

$$t(\omega) = \frac{m_{T_1}(\omega) - \alpha m_{T_2}(\omega)}{1 - \alpha} \quad (3.52)$$

La dépendance en fréquence de $t(\omega)$ est donc très sensible à la valeur de α . Or, nous ne savons pas la calculer avec précision. Toutefois, d'après les travaux théoriques de Tarzia *et al*, la partie singulière de $X_{3,3}(\omega, T)$ devrait avoir une dépendance en température proche de celle de $T \cdot \hat{\chi}_T$. Nous calculerons donc α à partir des données de $T \cdot \hat{\chi}_T$ représentées sur la figure 3.8 et nous ne retiendrons de nos résultats que l'aspect qualitatif.

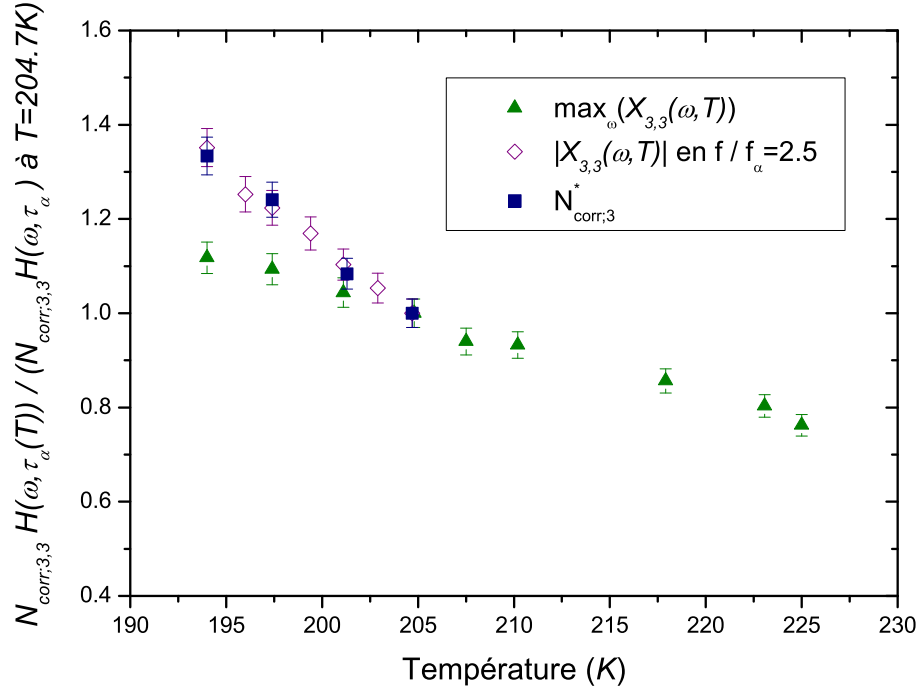


FIGURE 3.17 – **Impact de la contribution dite triviale sur la dépendance en température de N_{corr} .** Les triangles verts représentent la dépendance en température de $\max_{\omega} |X_{3,3}(\omega, T)|$, issue des séries de mesure n°2 et 3, et les losanges violets celle de $|X_{3,3}(\omega, T)|$ en $f/f_{\alpha} = 2.5$. Les carrés bleus symbolisent la quantité $N_{corr;3}^*(T)$ obtenue en écrivant $|X_{3,3}(f/f_{\alpha}, T)| = N_{corr;3}^*(T) \left(\frac{f}{f_{\alpha}}\right)^{-b(T)}$. Les données ont été normalisées à 1 à $T = 204.7K$. $N_{corr;3}^*(T)$ augmente comme $|X_{3,3}(f/f_{\alpha} = 2.5)|$. De ce fait, la diminution de l'exposant b avec la température ne peut pas expliquer que $|X_{3,3}(f/f_{\alpha} = 2.5)|$ augmente plus rapidement que $\max_{\omega} |X_{3,3}(\omega, T)|$. Celà est dû au fait que plus on s'éloigne du maximum de $|X_{3,3}(\omega, T)|$, plus l'importance relative de $|X_{3,3;triviale}|$ diminue. Notons que ces résultats seront discutés dans la section 3.6.2.

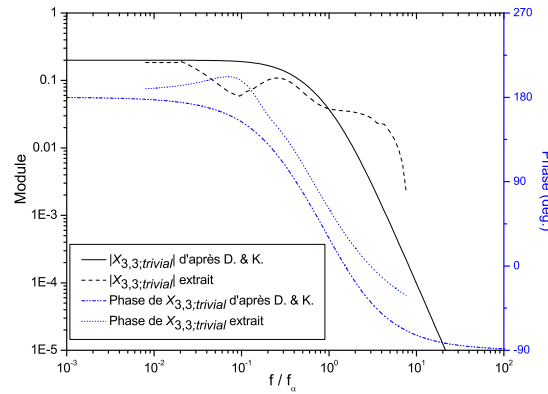


FIGURE 3.18 – *Comparaison entre la dépendance en fréquence de la contribution triviale extraite de nos données à $T = 201.3K$ et $204.7K$ et celle de la contribution triviale calculée à partir des travaux de Déjardin et Kalmykov [145]. Les modules tracés en noir sont portés sur l'axe de gauche et les phase tracées en bleue sur l'axe de droite. La comparaison entre les deux quantités n'est valide que pour $f/f_\alpha \leq 2.5$. Dans cette gamme de fréquence, les dépendances en fréquence de leurs phases sont proches. Pour $f/f_\alpha < 0.02$ et $f/f_\alpha \approx 0.21$, $|X_{3,3;trivial}^{extrait}|$ est proche de $|X_{3,3;trivial}|$. Cependant, pour f/f_α compris entre 0.02 et 0.18, écrire que les contributions triviale et singulière se somment semble incorrect.*

Contribution triviale extraite Nous avons travaillé à partir des données acquises à $201.3K$, $204.7K$, $210.2K$ et $217.9K$. Nous avons ainsi pu étudier les dépendances en fréquence des contributions triviales extraites $X_{3,3;trivial}^{extrait}$. Ces dernières sont toutes similaires. C'est pourquoi une seule est représentée sur la figure 3.18. Il s'agit de $X_{3,3;trivial}^{extrait}$ calculée à partir des mesures prises à $201.3K$ et $204.7K$. Sur la figure 3.18, la contribution triviale $X_{3,3;trivial}$ calculée à partir des travaux de Déjardin et Kalmykov est tracée à titre comparatif. Comme l'équation 3.52 n'est valide que pour $f/f_\alpha \leq 2.5$, les quantités $X_{3,3;trivial}^{extrait}$ et $X_{3,3;trivial}$ ne peuvent être comparées au delà de $f/f_\alpha = 2.5$. Les phases de $X_{3,3;trivial}^{extrait}$ et de $X_{3,3;trivial}$ ont qualitativement la même dépendance en fréquence. Cependant, elles sont séparées de 30 à 40°. A $f/f_\alpha < 0.02$, $|X_{3,3;trivial}^{extrait}|$ présente un plateau dont l'amplitude est inférieure à celle de $X_{3,3;trivial}$. Pour $0.02 < f/f_\alpha < 0.18$, le module de $X_{3,3;trivial}^{extrait}$ présente un minimum et sa phase un maximum. Cela indique que dans cette gamme de fréquence, l'hypothèse selon laquelle les contributions triviale et singulière se somment est inexacte. Cela peut être relié au fait que dans cette gamme de fréquence, les contributions triviale et singulière sont du même ordre de grandeur. Autour de $f/f_\alpha = 0.21$ i.e. dans la zone où $X_{3,3}(\omega, T)$ atteint son maximum, $|X_{3,3;trivial}^{extrait}|$ a une valeur proche de celle de $|X_{3,3;trivial}|$.

Pour résumer, nous concluons qu'en général la contribution triviale et la contribution singulière ne se somment pas. Toutefois, une simple addition donne des résultats qualitativement raisonnables lorsqu'une des deux contributions domine l'autre.

Conclusion L'étude fine des écarts à la courbe maîtresse ne dépendant que de f/f_α a révélée que :

- Contrairement aux prédictions théoriques de Tarzia *et al* réalisées à $T > T_{MCT}$, l'exposant b qui caractérise la première décroissance en loi de puissance de $X_{3,3}(\omega, T)$ dépend de la température. La dépendance en fréquence de la partie singulière dépend donc un peu de la température ;
- A hautes fréquences, dans le régime α , un changement de pente est visible sur $|X_{3,3}(\omega)|$;
- La contribution triviale est non négligeable autour du maximum en fréquence de $X_{3,3}(\omega, T)$. Sa valeur maximale est indépendante de la température.

En l'absence de prédictions théoriques sur la manière dont les contributions triviale et singulière se combinent autour du maximum en fréquence de $X_{3,3}(\omega, T)$, il est difficile de quantifier l'impact de la contribution triviale sur la dépendance en température de N_{corr} . Toutefois, il semblerait que nous sous-estimons la croissance de N_{corr} . Dans la section suivante, les mesures de $X_{3,1}(\omega, T)$ seront présentées. D'après les travaux théoriques menés en collaboration avec M. Tarzia, $X_{3,1}(\omega, T)$ devrait être piquée pour un rapport f/f_α plus grand que $X_{3,3}(\omega, T)$. De ce fait, il est possible que l'importance relative de la contribution triviale soit plus faible au maximum de $X_{3,1}(\omega, T)$ qu'au maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$ et donc que $\max_\omega X_{3,1}(\omega, T)$ soit un meilleur estimateur de la croissance du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} .

3.5 Evolution de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ en ω et en T

Cette section est dédiée à l'étude de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ qui est la deuxième susceptibilité diélectrique non linéaire que nous avons mesurée. Dans un premier temps, nous présenterons l'évolution en fréquence de $\chi_{3,1}(\omega, T)$. Ensuite, nous comparerons son évolution en température avec celle de $\chi_{3,3}(\omega, T)$. Les différences observées seront discutées à la section 3.6.2. Enfin, nos mesures seront comparées à celles réalisées par Richert *et al* [45] sous champ fort.

Les résultats présentés ici sont issus de la troisième série de mesures. Ces mesures ont été acquises avec des condensateurs de 8 et 27 μm d'épaisseur remplis de glycérol surfondu et ayant pour espaceurs des couronnes de mylar. Ces données ont été acquises, entre $T_g + 4K$ et $T_g + 14K$, T_g étant d'environ 190K pour le glycérol. Notons que les mesures de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ étant plus délicates que celles de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ (confère section 2.4.2.3), nous avons pu acquérir moins de données que dans le cas de $\chi_{3,3}(\omega, T)$. De plus, ces dernières s'étalent sur des gammes de température et de fréquence plus restreintes.

Une partie des résultats présentés dans cette section seront publiés dans [137].

3.5.1 Evolution de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ en fréquence

Nous avons effectué des mesures à différentes fréquences pour deux températures différentes : $T = 197.4K$ et $T = 204.7K$. Ainsi, nous avons vérifié que la dépendance en fréquence de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ mesurée était qualitativement proche de celle prédite par les calculs théoriques menés en collaboration avec M. Tarzia. De plus, nous avons pu

déterminer la position précise du maximum de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ afin de pouvoir étudier la dépendance en température du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} .

Forme piquée en fréquence La figure 3.19 présente la dépendance en fréquence du module de $X_{3,1}(\omega, T)$ ainsi que de sa phase à deux températures différentes. Conformément aux prédictions théoriques de Bouchaud, Biroli et Tarzia $|X_{3,1}(\omega, T)|$ a bien une forme piquée en fréquence. De plus, l'amplitude du maximum de $|X_{3,1}(\omega, T)|$ augmente lorsque la température diminue. Enfin, la position du maximum de $|X_{3,1}(\omega, T)|$ est en bon accord avec celle prédite par les calculs théoriques menés en collaboration avec M. Tarzia, dans le cadre de la théorie de couplage de modes. En effet, d'après nos mesures le maximum de $|X_{3,1}(\omega, T)|$ est atteint en $\omega\tau_\alpha \approx 2.5$ alors que d'après les calculs de la section 3.2.3, $|X_{3,1}(\omega, T)|$ devrait être piquée à $\omega\tau_\alpha \approx 1$. Dans la figure 3.19, remarquons qu'un plateau est visible à basses fréquences sur la courbe donnant le module de $X_{3,1}(\omega, T)$ à $T = 204.7K$. Toutefois, les valeurs correspondantes de la phase de $X_{3,1}(\omega, T)$ ne sont pas constantes : dans la gamme de fréquence considérée, la phase décroît. Ce plateau visible sur le module de $X_{3,1}(\omega, T)$ n'est donc pas l'analogue de celui présent sur le module de $X_{3,3}(\omega, T)$. Il en est plutôt le précurseur. En effet, de façon très générale, on s'attend à ce que le plateau de $X_{3,1}(\omega, T)$, qui devrait être visible à très basses fréquences, corresponde à une phase de $\pm 180^\circ$ et les données de la figure 3.19 sont encore très au-dessus de cette valeur asymptotique.

Courbes maîtresses En normalisant les courbes donnant $|X_{3,1}(\omega, T)|$ par leurs maxima en fréquence et en les portant en fonction de f/f_α , nous avons pu obtenir une courbe maîtresse pour $|X_{3,1}(\omega, T)|$. De même, en utilisant f/f_α en abscisse, nous avons pu obtenir une courbe maîtresse pour la phase de $X_{3,1}(\omega, T)$. La figure 3.20 illustre cela. L'existence de ces courbes maîtresses avaient été prévues par Bouchaud, Biroli et Tarzia. En raison du faible nombre de points acquis à hautes et à basses fréquences ainsi que de la gamme en fréquence plus limitée pour $X_{3,1}(\omega, T)$ que pour $X_{3,3}(\omega, T)$, aucun écart à ces courbes maîtresses n'est notable.

Décroissance en loi de puissance Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.6, à hautes fréquences, conformément aux prédictions théoriques, $|X_{3,1}(\omega, T)|$ décroît en suivant une loi de puissance, dont l'exposant b déterminé pour $T = 197.4K$ vaut $-b = -0.60 \pm 0.04$. Cette valeur est en accord avec celle mesurée à la même température sur $X_{3,3}(\omega, T)$: $-b = -0.61 \pm 0.02$. A une température donnée, les décroissances en loi de puissance de $X_{3,1}(\omega, T)$ et $X_{3,3}(\omega, T)$ sont donc caractérisées par le même exposant b . Cela avait été prédit dans la section 3.2.3. Une étude fine de $X_{3,3}(\omega, T)$ a révélé que b dépend de la température. Nous n'avons pas pu vérifier si cela était aussi vrai pour $X_{3,1}(\omega, T)$.

Echauffement du diélectrique Pour mesurer la susceptibilité diélectrique non linéaire $\chi_{3,1}(\omega, T)$, qui induit un signal faible, il nous a fallu appliquer des champs électriques forts au liquide surfondu utilisé. Sous l'effet de ces champs forts, le liquide surfondu va avoir tendance à s'échauffer. En effet, la partie dissipative de la susceptibilité

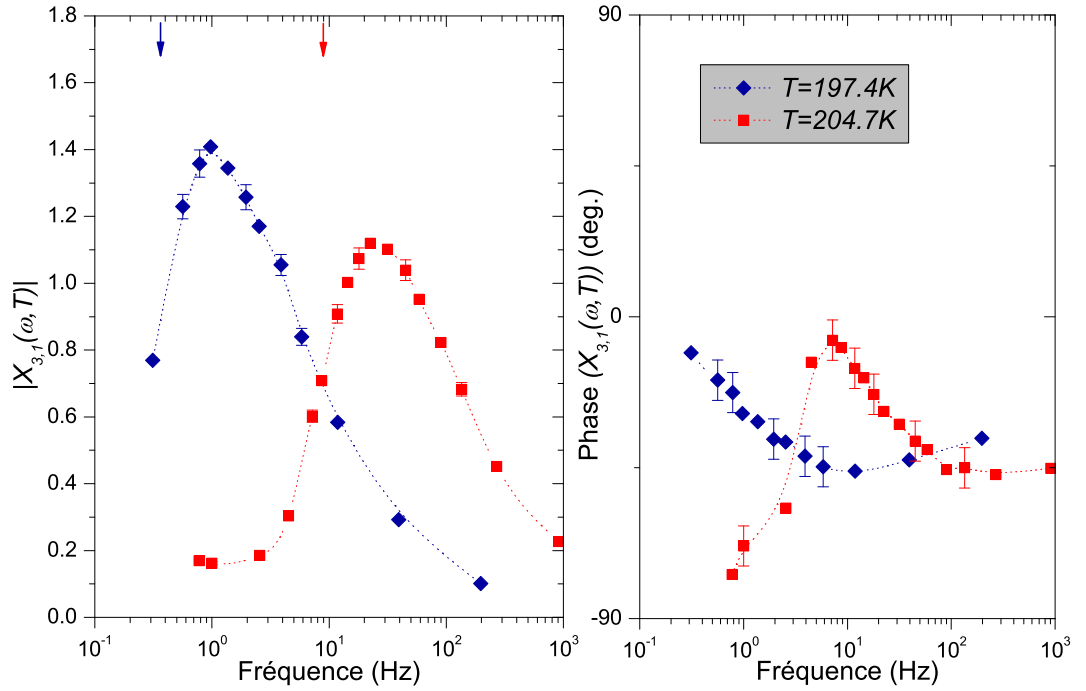


FIGURE 3.19 – **Evolution de $|\chi_{3,1}(\omega, T)|$ et de la phase de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ en fonction de la fréquence pour deux températures différentes.** Ces données sont celles de la troisième série de mesures. Les condensateurs de 8 et 27 μm d'épaisseur avaient pour espaceurs des couronnes de mylar. Les symboles sont communs aux deux graphes. Les flèches indiquent les fréquences de relaxation f_α pour chaque température. Conformément aux prédictions théoriques de Bouchaud, Biroli et Tarzia, $|\chi_{3,1}(\omega, T)|$ a une forme piquée en fréquence. De plus, le maximum de $|\chi_{3,1}(\omega, T)|$ augmente lorsque la température diminue.

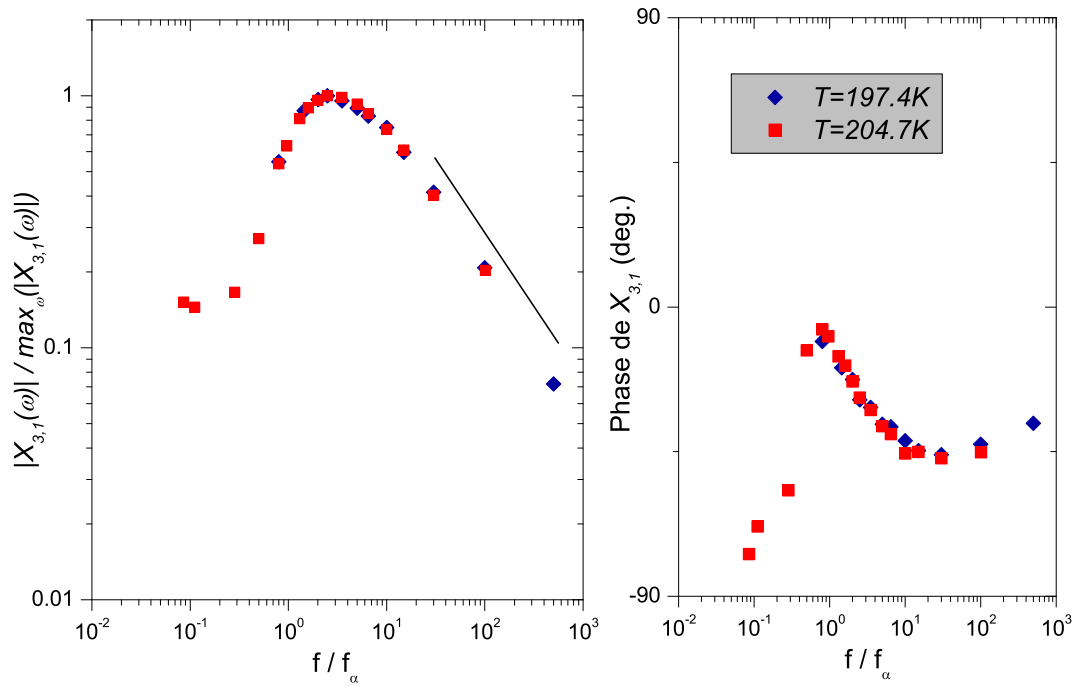


FIGURE 3.20 – *Courbes maîtresses obtenues, dans le régime α , pour le module de $X_{3,1}(\omega, T)$ ainsi que pour sa phase. Les symboles sont communs aux deux graphes. En normalisant les courbes donnant $X_{3,1}(\omega, T)$ par leurs maxima en fréquence et en utilisant f/f_{α} en abscisse, nous avons pu les superposer afin d'obtenir une courbe maîtresse. Une autre courbe maîtresse est obtenue en portant la phase de $X_{3,1}(\omega, T)$ en fonction de f/f_{α} . De plus, $|X_{3,1}(\omega, T)|$ décroît en suivant une loi de puissance dont l'exposant b est estimé à 0.60 à $T = 197.4K$. Le trait plein représente cette loi de puissance. L'existence de ces courbes maîtresses ainsi que la décroissance en loi de puissance avaient été prédites par les travaux théoriques de Bouchaud, Biroli et Tarzia.*

linéaire χ_1'' induit une dissipation de puissance dont la densité ρ est proportionnelle à $\omega\chi_1''E_0^2$, E_0 étant l'amplitude du champ alternatif appliqué. Ceci induit une élévation de température $\delta T(t) = \delta T_0 + \delta T_2(t)$ où $\delta T_0 \sim E_0^2$ est constant et $\delta T_2(t) \sim E_0^2$ oscille à 2ω . Ces effets d'échauffement augmentent la polarisation d'une quantité δP qui, en première approximation, s'écrit : $\delta P(t) \simeq \frac{\partial P_1(t)}{\partial T} \delta T(t) \propto E_0^3$. De ce fait, δT_0 et $\delta T_2(t)$ impactent les mesures de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ tandis que seul $\delta T_2(t)$ impacte celles de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ (confère section 4.2.3.2). L'impact de $\delta T_2(t)$ sur les mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et $\chi_{3,1}(\omega, T)$ sera discuté dans les sections 4.2.2.3 et 4.2.3.2. Nous verrons que cet impact est négligeable en raison de l'effet de peau : $\delta T_2(t)$ est exponentiellement amorti à l'intérieur des électrodes métalliques des condensateurs. Le cas de δT_0 est différent. En effet, ce dernier n'est pas amorti par les électrodes. Cependant, l'effet d'échauffement dû à δT_0 s'établit lentement : nos mesures montrent que la constante de temps associée vaut $\tau_{dc} \sim 300s$. De ce fait, l'impact de δT_0 peut être évité en mesurant $\chi_{3,1}(\omega, T)$ sur une échelle de temps $\tau_{3,1}$ plus petite que τ_{dc} . Nous avons vérifié qu'à une fréquence et une température donnée, la mesure de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ avec différentes valeurs de $\tau_{3,1}$ donne le même résultat, tant que la condition $\tau_{3,1} \ll \tau_{dc}$ est vérifiée. Notons que cette condition ne peut être vérifiée que si les fréquences étudiées ne sont pas trop petites. Nous n'avons donc pas pu faire de mesures en-dessous de $0.2 Hz$. De plus, la densité de puissance dissipée ρ est proportionnelle à $\omega\chi_1''E_0^2$ et $\chi_{3,1}(\omega, T)$ atteint son maximum en $\omega\tau_\alpha \sim 1$ i.e. dans la même gamme de fréquence que χ_1'' . Donc, à $\tau_{3,1}$ donné, augmenter la température revient à augmenter la fréquence à laquelle $\chi_{3,1}(\omega, T)$ atteint son maximum, ce qui accroît la contribution du chauffage à la mesure de $\max_\omega(|\chi_{3,1}(\omega, T)|)$. C'est pourquoi nous n'avons pas pu mesurer cette quantité à des températures supérieures à $T = 204.7K$ i.e. à des fréquences supérieures à $100Hz$ environ. Ces restrictions en fréquence et en température garantissent que les mesures de $X_{3,1}(\omega, T)$ que nous présentons ici sont exemptes de toute contribution du chauffage.

3.5.2 Evolution de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ en température

Nous avons vu que, conformément aux prédictions théoriques, il est possible de ramener les courbes donnant $\chi_{3,1}(\omega, T)$ à une courbe maîtresse ne dépendant que de f/f_α . De ce fait, nous pouvons dire que $|X_{3,1}(\omega, T)|$ est égal à $N_{corr;3,1}K(\omega\tau_\alpha(T))$, dans la limite N_{corr} grand. Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.19, l'amplitude du maximum de $|X_{3,1}(\omega, T)|$ augmente lorsque la température diminue. Ces résultats sont donc en accord avec les mesures de $X_{3,3}(\omega, T)$: le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} augmente quand la température du glycérol surfondu diminue vers la température de transition vitreuse T_g .

La dépendance en température de $\max_\omega(|X_{3,1}(\omega, T)|)$ est portée sur la figure 3.21. Sur cette même figure sont aussi représentées les dépendances en température de $\max_\omega(|X_{3,3}(\omega, T)|)$ et de $T.\hat{\chi}_T$. Les données ont été normalisées à 1 à $T = 204.7K$ afin de pouvoir plus facilement les comparer. $\max_\omega(|X_{3,1}(\omega, T)|)$ augmente trois fois plus vite que $\max_\omega(|X_{3,3}(\omega, T)|)$. Les croissances de ces deux quantités sont toutefois proches de celle de $T.\hat{\chi}_T$. Nous ne retrouvons donc pas la prédiction théorique de Bouchaud, Biroli et Tarzia selon laquelle $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et $\chi_{3,1}(\omega, T)$ doivent avoir la même dépendance en température. Cela est dû au fait que cette prédiction théorique n'est valable que pour N_{corr} grand i.e. pour les

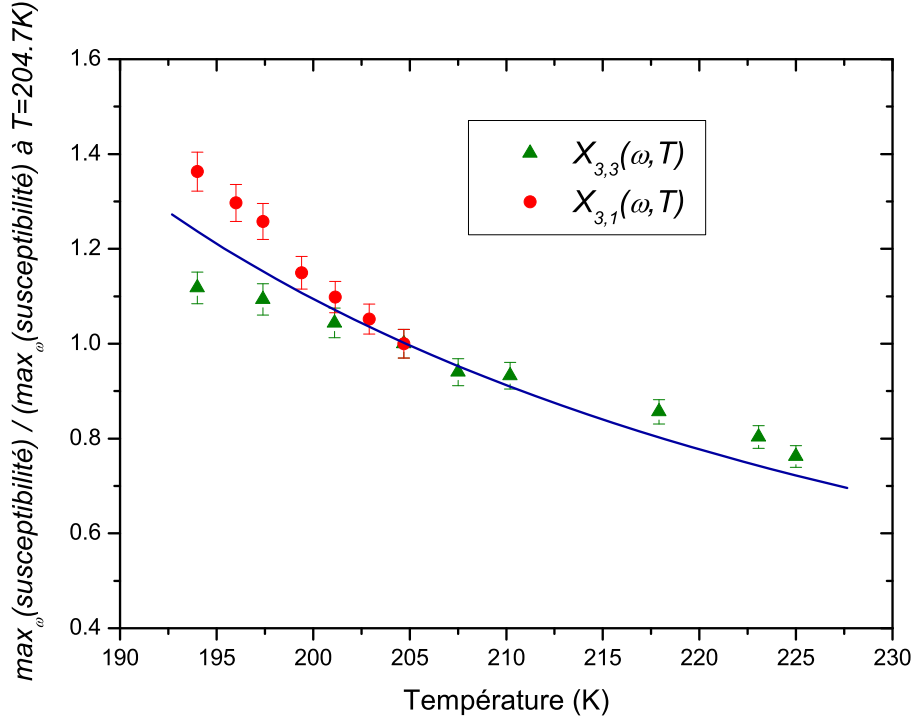


FIGURE 3.21 – **Dépendance en température de $\max_{\omega}(|X_{3,1}(\omega, T)|)$. Comparaison avec $\max_{\omega}(|X_{3,3}(\omega, T)|)$ et $T \cdot \hat{\chi}_T$.** Les ronds rouges représentent la dépendance en température de $\max_{\omega}(|X_{3,1}(\omega, T)|)$ et les triangles verts celle de $\max_{\omega}(|X_{3,3}(\omega, T)|)$. D'après [1], ces quantités sont respectivement égales à $N_{corr;3,1}K(\omega\tau_{\alpha}(T))$ et $N_{corr;3,3}H(\omega\tau_{\alpha}(T))$. La ligne bleue représente le nombre de molécule corrélées estimé à partir de $T \cdot \hat{\chi}_T$ [115]. Les données ont été normalisées à 1 à $T = 204.7K$. $N_{corr;3,1}K(\omega\tau_{\alpha}(T))$ semble augmenter plus vite que $N_{corr;3,3}H(\omega\tau_{\alpha}(T))$. Celà sera discuté dans la section 3.6.

parties singulières de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et $\chi_{3,1}(\omega, T)$ seulement. Nous avons montré à la section 3.4.3 que comme nos mesures sont faites dans une gamme de température où N_{corr} n'est pas très grand, le signal que nous mesurons est constitué d'une contribution singulière et d'une contribution dite triviale non négligeable. Dans la section 3.6, nous montrerons que la présence de la contribution triviale peut expliquer les différences observées entre les dépendances en température de $\max_{\omega}(|X_{3,3}(\omega, T)|)$ et $\max_{\omega}(|X_{3,1}(\omega, T)|)$.

3.5.3 Comparaison aux mesures sous champ fort

Présentation Dans cette section, nous allons comparer nos mesures de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ aux mesures diélectriques non linéaires sous champ fort réalisées par Richert et Weinstein [45]. Ces mesures ont été présentées dans la section 1.2.2.1. Dans un premier temps, la partie imaginaire ϵ'' de la réponse diélectrique, autour du pic α , est mesurée sous champ alternatif de forte amplitude. Dans un second temps, la même mesure est réalisée sous

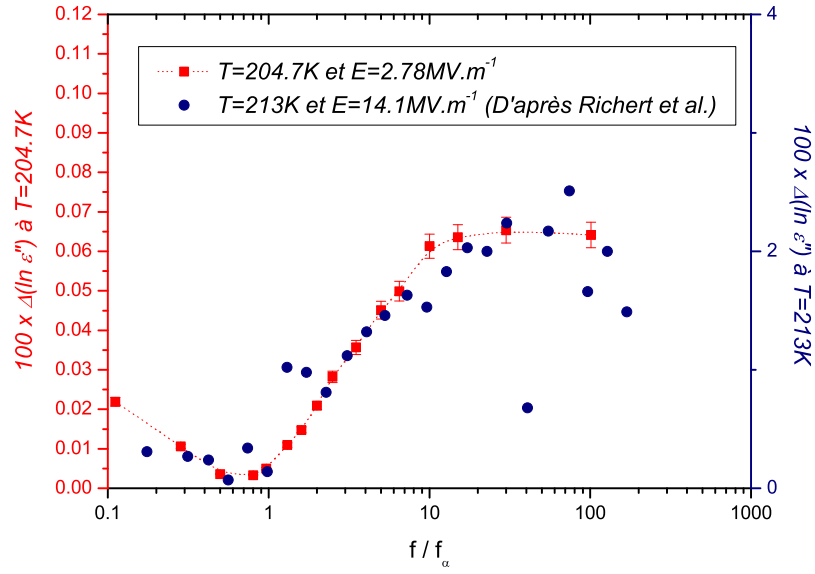


FIGURE 3.22 – **Dépendance en fréquence de $\Delta(\ln \epsilon'')$. Comparaison entre nos mesures et celles de Richert et Weinstein [45].** Les carrés rouges symbolisent les valeurs de $100 \times \Delta(\ln \epsilon'')$ pour $E = 2.78 \text{ MV.m}^{-1}$ extraites de nos mesures de $\chi_{3,1}(\omega)$ à $T=204.7\text{K}$. Les ronds bleus représentent les valeurs de $100 \times \Delta(\ln \epsilon'')$ calculées par Richert et Weinstein dans [45]. La dispersion des données de [45] est supérieure à celle des nôtres. Toutefois, les dépendances en fréquence sont similaires.

champ alternatif de faible amplitude (confère figure 1.12a). A champ faible, la réponse diélectrique est supposée ne provenir que de la susceptibilité diélectrique linéaire χ_1 : $\epsilon''_{E_{\text{petit}}} = \epsilon''_{\text{lin}}$. Par contre, à champ fort la réponse diélectrique provient des susceptibilités diélectriques linéaire et non linéaire(s) : $\epsilon''_{E_{\text{grand}}} = \epsilon''_{\text{lin}} + \epsilon''_{\text{nonlin}}$. La contribution non linéaire est obtenue en calculant $\Delta(\ln \epsilon'')$:

$$\Delta(\ln \epsilon'') = \ln(\epsilon''_{E_{\text{grand}}}) - \ln(\epsilon''_{E_{\text{petit}}}) = \ln\left(\frac{\epsilon''_{\text{nonlin}}}{\epsilon''_{\text{lin}}} + 1\right) \approx \frac{\epsilon''_{\text{nonlin}}}{\epsilon''_{\text{lin}}} \quad (3.53)$$

Les résultats obtenus sur du glycérol surfondu par Richert et Weinstein dans [45] à $T = 213\text{K}$, avec $|E_{\text{petit}}| = 1.4 \text{ MV.m}^{-1}$ et $|E_{\text{grand}}| = 14.1 \text{ MV.m}^{-1}$, sont représentés sur la figure 3.22. Deux régimes de fréquences sont distinguables. Pour $f < f_\alpha$, $\Delta(\ln \epsilon'')$ est petit et presque constant. Pour $f > f_\alpha$, $\Delta(\ln \epsilon'')$ croît et atteint son maximum à $f/f_\alpha \sim 10$.

Comparaison Afin de comparer nos mesures de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ aux mesures de Richert et Weinstein, nous avons calculé $\Delta(\ln \epsilon'')$:

$$\Delta(\ln \epsilon'') \approx \frac{\epsilon''_{\text{nonlin}}}{\epsilon''_{\text{lin}}} = \frac{3}{4} \frac{a^3}{k_B T} \frac{(\Delta C)^2 e_{\text{fin}}}{S} R \omega E^2 X_{3,1}(\omega, T) \sin(-\phi_{3,1}(\omega, T)) \quad (3.54)$$

où $\phi_{3,1}(\omega, T)$ est la phase de $X_{3,1}(\omega, T)$. Les résultats obtenus à $T = 204.7K$ et $E = 2.78MV.m^{-1}$ ont été portés sur la figure 3.22. La dépendance en fréquence de nos résultats est similaire à celle des données de Richert et Weinstein. Notons que la dispersion des données de [45] est supérieure à celle des nôtres.

Il est difficile de comparer le module de nos résultats à ceux de Richert et Weinstein. En effet, nos mesures ont été réalisées à une température plus basse et nous ne connaissons pas la dépendance en température de $\max_{\omega}(|X_{3,1}(\omega, T)|)$ à $T > 204.7K$. De plus, le module maximal du champ alternatif que l'on applique vaut seulement $2.78MV.m^{-1}$ et est donc plus proche de $|E_{petit}|$ que de $|E_{grand}|$. De ce fait, alors que nous ne mesurons que les effets non linéaires dûs à $\chi_{3,1}(\omega, T)$, il est possible que Richert et Weinstein mesurent en plus les effets non linéaires dûs aux susceptibilités diélectriques non linéaires d'ordre supérieur ($\chi_{5,1}(\omega, T)$ par exemple). Ceci pourrait expliquer pourquoi si nous essayons d'extrapoler nos données pour comparer leurs modules à celles de [45], nous trouvons des valeurs plus petites d'environ 20% à 30%.

Pour conclure, nous pouvons dire que nos mesures non linéaires réalisées au premier harmonique de la polarisation sont en accord avec celles de Richert et Weinstein [45]. Notons que ces dernières sont exploitées différemment des nôtres. En effet, Richert et Weinstein s'intéressent à la dépendance en fréquence de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et non à sa dépendance en température : à notre connaissance, ils n'ont pas exploité la dépendance en température de $\Delta(\ln\epsilon'')$ mesurée sur le glycérol surfondu [153]. De plus, leur objectif n'est pas de mettre en évidence l'augmentation d'un nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} mais de tester un modèle d'échauffement hétérogène du liquide surfondu de type Box Model. Dans [45], ils montrent que leur modèle rend compte de leurs mesures. Dans la section 4.3, nous montrerons qu'il est possible de construire un modèle analogue pour les mesures non linéaires réalisées au troisième harmonique de la polarisation. Toutefois, nous verrons que ce modèle n'est pas en accord avec nos mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$.

Conclusion Les mesures de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ sont plus délicates que celles de $\chi_{3,3}(\omega, T)$. Toutefois, nous avons pu vérifier que $\chi_{3,1}(\omega, T)$ avait une forme piquée en fréquence et que son module et sa phase obéissent à des courbes maîtresses ne dépendant que de f/f_{α} . De plus, tout comme $\max_{\omega}(|X_{3,3}(\omega, T)|)$, $\max_{\omega}(|X_{3,1}(\omega, T)|)$ augmente lorsque la température diminue. Toutefois, ces deux quantités ne croissent pas de la même manière. Dans la section suivante, cette différence sera discutée.

3.6 Comparaison entre $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et $\chi_{3,1}(\omega, T)$, discussion

Dans les sections précédentes, les mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ ont été présentées. Les résultats obtenus ont été comparés aux prédictions théoriques de Bouchaud, Biroli, Tarzia *et al.* Nous avons mis en évidence qu'il existe un bon accord qualitatif entre nos mesures et les prédictions théoriques, bien que ces dernières ne soient strictement

exactes que dans la limite N_{corr} très grand. Etant donné que dans la gamme de température où nous mesurons ont été réalisées le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} n'est pas très grand, les contributions triviales des signaux non linéaires mesurés ne sont pas négligeables. Disposer à la fois des mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ permet d'estimer l'impact de ces contributions triviales sur la dépendance en température de N_{corr} estimée à partir de $\max_{\omega}(|X_{3,3}(\omega, T)|)$ ou de $\max_{\omega}(|X_{3,1}(\omega, T)|)$. Dans cette section, les dépendances en fréquence et en température des contributions triviales et singulières de $X_{3,3}(\omega, T)$ et $X_{3,1}(\omega, T)$ seront comparées. Les différences observées seront discutées. Enfin, nous montrerons que la soustraction de la contribution triviale, calculée à partir des travaux de Déjardin et Kalmykov [145], aux mesures de $X_{3,3}(\omega, T)$ permet d'obtenir une dépendance en température de $N_{corr;3,3}H(\omega\tau_{\alpha}(T))$ plus proche de celle de $N_{corr;3,1}K(\omega\tau_{\alpha}(T))$.

Une partie des résultats présentés dans cette section seront publiés dans [137].

3.6.1 Evolution en fréquence

Dans cette section, nous allons comparer les dépendances en fréquence de $\chi_{3,3}(\omega, T)$, $\chi_{3,1}(\omega, T)$ ainsi que de leurs contributions triviales. Pour ce faire, nous faisons l'hypothèse que les contributions triviales de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et $\chi_{3,1}(\omega, T)$ sont correctement modélisées par les travaux de Déjardin et Kalmykov [145].

Dépendance en fréquence de $X_{3,3}(\omega, T)$ et $X_{3,1}(\omega, T)$ Sur la figure 3.23, les dépendances en fréquences de $X_{3,3}(\omega, T)$ et $X_{3,1}(\omega, T)$ à $T = 197.4K$ et $T = 204.7K$ sont représentées. L'erreur sur le module, qui est de l'ordre de la taille des points, n'est pas portée. Conformément aux calculs menés en collaboration avec M. Tarzia, $X_{3,1}(\omega, T)$ est piqué plus à droite que $X_{3,3}(\omega, T)$. De plus, $X_{3,3}(\omega, T)$ et $X_{3,1}(\omega, T)$ décroissent en suivant des lois de puissance caractérisées par un exposant b de l'ordre de 0.6 (confère section 3.5.1). De ce fait, pour $f/f_{\alpha} > 10$, les phases de $X_{3,3}(\omega, T)$ et $X_{3,1}(\omega, T)$ ont des valeurs proches : elles valent $-50 \pm 6^{\circ}$.

Valeurs de $X_{3,3}(\omega, T)$ et $X_{3,1}(\omega, T)$ Les valeurs maximales de $X_{3,3}(\omega, T)$ et $X_{3,1}(\omega, T)$ sont du même ordre de grandeur : à une température donnée, $\max_{\omega}(|X_{3,1}(\omega, T)|)$ est environ trois fois plus grand que $\max_{\omega}(|X_{3,3}(\omega, T)|)$. D'après les prédictions théoriques de Bouchaud, Biroli et Tarzia, $|X_{3,1}(\omega, T)| \equiv N_{corr;3,1}K(\omega\tau_{\alpha})$ et $|X_{3,3}(\omega, T)| \equiv N_{corr;3,3}H(\omega\tau_{\alpha})$. Toutefois, cela ne signifie pas qu'à une température donnée $N_{corr;3,1}$ soit plus grand que $N_{corr;3,3}$. En effet, les facteurs numériques contenus dans les fonctions $K(\omega\tau_{\alpha})$ et $H(\omega\tau_{\alpha})$ étant inconnus, et à priori différents, il n'est pas possible de calculer les valeurs absolues de $N_{corr;3,3}$ et $N_{corr;3,1}$. Par contre, sur la figure 3.23, nous observons que la valeur maximale de $X_{3,1}(\omega, T)$ augmente plus entre $T = 204.7K$ et $T = 197.4K$ que celle de $X_{3,3}(\omega, T)$. Dans la section 3.4.3, nous avons vu que la contribution triviale n'était pas négligeable au maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$ et que sa présence pouvait occulter une partie de la croissance du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} . Afin de discuter cette hypothèse, nous allons calculer la contribution triviale présente dans le signal non linéaire mesuré au premier harmonique de la polarisation.

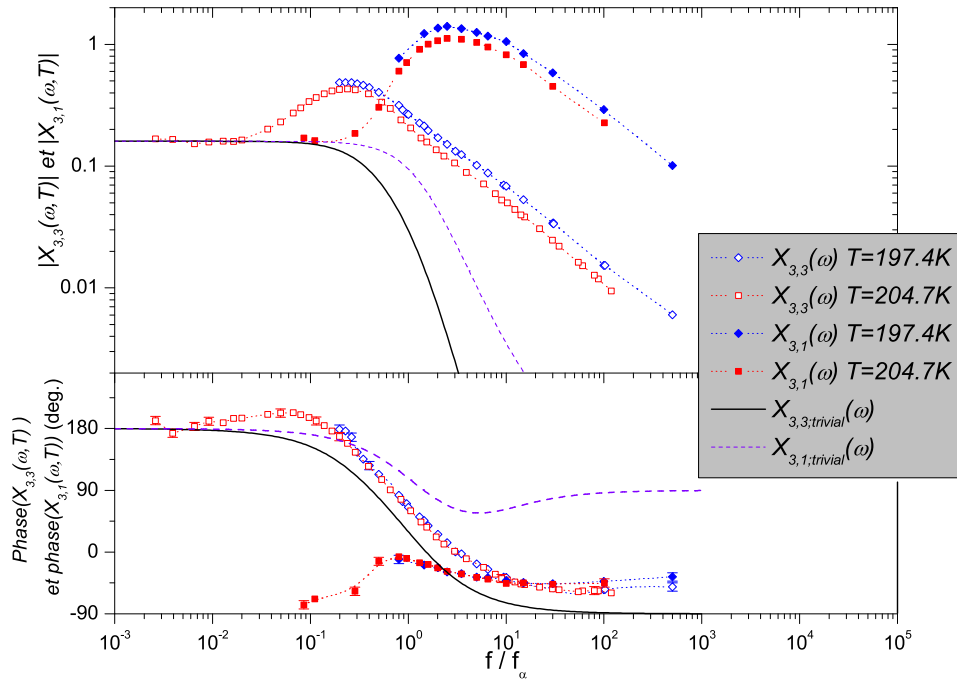


FIGURE 3.23 – **Comparaison des dépendances en fréquences du module et de la phase de $\chi_{3,3}(\omega, T)$, $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et de leurs contributions triviales.** Les losanges bleus représentent les données acquises à $T = 197.4K$ et les carrés rouges celles acquises à $T = 204.7K$. La ligne continue noire et la ligne en pointillée mauve symbolisent respectivement $X_{3,3;trivial}(\omega, T)$ et $X_{3,1;trivial}(\omega, T)$ calculées à partir des travaux de Déjardin et Kalmykov [145]. Les symboles sont communs aux deux graphes. Conformément aux calculs menés en collaboration avec M. Tarzia, $X_{3,1}(\omega, T)$ est piqué plus à droite que $X_{3,3}(\omega, T)$. De plus, $X_{3,3}(\omega, T)$ et $X_{3,1}(\omega, T)$ décroissent en suivant des lois de puissance caractérisées par un exposant b de l'ordre de 0.6 (confère section 3.5.1). Enfin, l'importance relative de la contribution triviale est plus faible autour du maximum de $X_{3,1}(\omega, T)$ qu'autour du maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$.

Calcul de $X_{3,1;trivial}(\omega, T)$ et comparaison à $X_{3,1}(\omega, T)$ mesuré Dans la section 3.4.3, nous avons vu que $X_{3,3;trivial}(\omega, T)$ pouvait être calculé à partir des travaux de Déjardin et Kalmykov. Leurs travaux permettent aussi de calculer $X_{3,1;trivial}(\omega, T)$. Pour un champ électrique de la forme $E(t) = E \cos(\omega t)$, l'équation (20) de leur article donne :

$$\frac{\chi_{3,1;D.\&K.}(\omega, T)}{\chi_{3,1;D.\&K.}(\omega = 0)} = -20 \frac{27 - 13\omega^2\tau_D^2 + i\omega\tau_D(24 + 2\omega^2\tau_D^2)}{60(1 + \omega^2\tau_D^2)(9 + 4\omega^2\tau_D^2)} \quad (3.55)$$

où τ_D est le temps de relaxation de Debye. En suivant un raisonnement similaire à celui menant à l'équation 3.51, nous obtenons :

$$X_{3,1;trivial}(\omega, T) = \left(\frac{1}{5} \frac{\chi_{3,1;D.\&K.}(\omega)}{\chi_{3,1;D.\&K.}(\omega=0)} \right) \quad (3.56)$$

avec $\chi_{3,1;D.\&K.}(\omega = 0) = \frac{\epsilon_0(\chi_s(T))^2}{k_B T N_0} \frac{1}{5}$. $X_{3,1;trivial}(\omega, T)$ est représenté sur la figure 3.24. $|X_{3,1;trivial}(\omega)|$ a les mêmes caractéristiques que $|X_{3,3;trivial}(\omega)|$: $|X_{3,1;trivial}(\omega)|$ est maximum en $\omega = 0$, il n'est pas piqué en fréquence et son amplitude ne dépend pas de la température. Par contre, à $f \gg f_\alpha$, $|X_{3,1;trivial}(\omega)|$ ne décroît pas en suivant une loi de puissance en $(f/f_\alpha)^{-3}$.

D'après les travaux de Déjardin et Kalmykov :

$$|X_{3,1;trivial}(\omega = 0)| = |X_{3,3;trivial}(\omega = 0)| = 0.2$$

$$\text{et } \text{Phase}(X_{3,1;trivial}(\omega = 0)) = \text{Phase}(X_{3,3;trivial}(\omega = 0)) = 180^\circ.$$

Dans la section 3.4.3, nous avons montré que le calcul de Déjardin et Kalmykov, à $\omega = 0$, approxime le module de $|X_{3,3;trivial}(\omega = 0)|$ à 25% près et la phase à moins de 10° près. Une analyse similaire ne peut pas être faite pour $X_{3,1}(\omega, T)$: bien qu'à basses fréquences un plateau soit visible sur le module de $X_{3,1}(\omega, T)$ à $T = 204.7K$, les valeurs des phases correspondantes ne sont pas constantes. Cela signifie que le régime de fréquence pour lequel la contribution triviale domine la contribution singulière n'a pas été atteint. En fait, ce dernier n'est pas accessible expérimentalement (confère section 3.5.1). De ce fait, nous n'avons pas pu vérifier qu'à très basses fréquences le module de $X_{3,1}(\omega, T)$ présente un plateau indépendant de la température et d'amplitude égale à celui visible sur $X_{3,3}(\omega, T)$. Nous faisons l'hypothèse que ces caractéristiques sont vérifiées.

Dépendance en fréquence des contributions triviales Sur la figure 3.23, les dépendances en fréquences des contributions triviales $X_{3,3;trivial}(\omega)$ et $X_{3,1;trivial}(\omega)$ sont représentées. Leurs modules ont été multipliés par 0.8 afin de pouvoir comparer les contributions triviales calculées à nos résultats expérimentaux. Ainsi, nous observons que si le calcul de Déjardin et Kalmykov modélise de manière réaliste les contributions triviales, l'importance relative de la contribution triviale est plus faible autour du maximum de $X_{3,1}(\omega, T)$ qu'autour du maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$.

3.6.2 Evolution en température

Dans cette section, nous allons discuter les dépendances en température de $X_{3,3}(\omega, T)$ et de $X_{3,1}(\omega, T)$ entre $T = 194K$ et $T = 204.7K$.

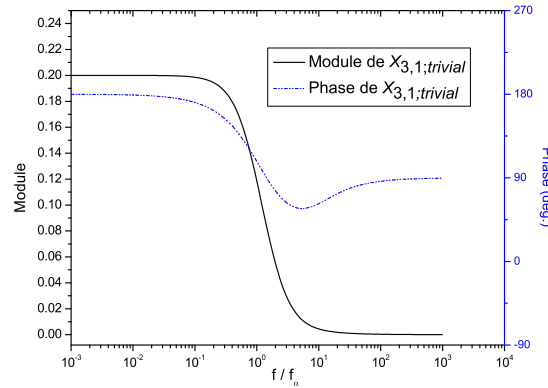


FIGURE 3.24 – **Modélisation possible des effets triviaux pour $\chi_{3,1}(\omega, T)$.** D'après Déjardin et Kalmykov [145], il est possible de modéliser la contribution triviale. La ligne noire représente le module de $X_{3,1;trivial}(\omega)$ porté sur l'axe de gauche et la ligne en pointillée bleue symbolise la phase de $X_{3,1;trivial}(\omega)$ portée sur l'axe de droite. $|X_{3,1;trivial}(\omega)|$ a les mêmes caractéristiques que $|X_{3,3;trivial}(\omega)|$: $|X_{3,1;trivial}(\omega)|$ est maximum en $\omega = 0$, il n'est pas piqué en fréquence et son amplitude ne dépend pas de la température. De plus, $|X_{3,1;trivial}(\omega = 0)| = |X_{3,3;trivial}(\omega = 0)| = 0.2$ et $Phase(X_{3,1;trivial}(\omega = 0)) = Phase(X_{3,3;trivial}(\omega = 0)) = 180^\circ$.

Comparaison Sur la figure 3.25 sont représentées les dépendances en température des valeurs maximales de $X_{3,3}(\omega, T)$ et de $X_{3,1}(\omega, T)$. $\max_\omega(|X_{3,1}(\omega, T)|)$ augmente plus vite que $\max_\omega(|X_{3,3}(\omega, T)|)$. Or, l'importance relative de la contribution triviale est plus faible autour du maximum de $X_{3,1}(\omega, T)$ qu'autour du maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$. En effet, au maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$ $\frac{|X_{3,3}(\omega, T)|}{|X_{3,3;trivial}|} \sim 4$ tandis qu'au maximum de $X_{3,1}(\omega, T)$ $\frac{|X_{3,1}(\omega, T)|}{|X_{3,1;trivial}|} \sim 40$. Par contre, en $f/f_\alpha = 2.5$, $\frac{|X_{3,3}(\omega, T)|}{|X_{3,3;trivial}|} \sim 40$ et comme nous pouvons le voir sur la figure 3.25, $|X_{3,3}(f/f_\alpha = 2.5)|$ a une dépendance en température très proche de celle de $\max_\omega(|X_{3,1}(\omega, T)|)$. Or, comme nous l'avons vu à la section 3.4.3.3, le fait que $|X_{3,3}(f/f_\alpha = 2.5)|$ augmente plus vite que $\max_\omega(|X_{3,3}(\omega, T)|)$ n'est pas lié à la dépendance en température de l'exposant b mais à la présence de la contribution triviale $|X_{3,3;trivial}|$ dont l'importance relative diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne du maximum de $|X_{3,3}(\omega, T)|$. Dans la suite, nous allons donc essayer de nous affranchir de la contribution triviale au maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$.

Soustraction de la contribution triviale Les résultats obtenus dans la section 3.4.3 étayant l'hypothèse selon laquelle les contributions singulière et triviale se somment dans la limite où l'une des deux domine l'autre. Nous avons donc soustrait la contribution triviale, calculée à partir des travaux de Déjardin et Kalmykov, aux mesures de $X_{3,3}(\omega, T)$ réalisées aux six températures représentées sur la figure 3.9. Le résultat de la soustraction, supposé égal à la contribution singulière $X_{3,3;singulier}(\omega, T)$, présente toujours les mêmes caractéristiques quelque soit la température considérée. Sur la figure 3.26 sont représentées les mesures de $X_{3,3}(\omega, T)$ acquises à $T = 204.7K$ ainsi que la contribution singulière extraite. Sur cette même figure, la contribution triviale est aussi tracée à titre comparatif. Comme $X_{3,3}(\omega, T)$, la contribution singulière est maximale en $f/f_\alpha \approx 0.21$. De plus,

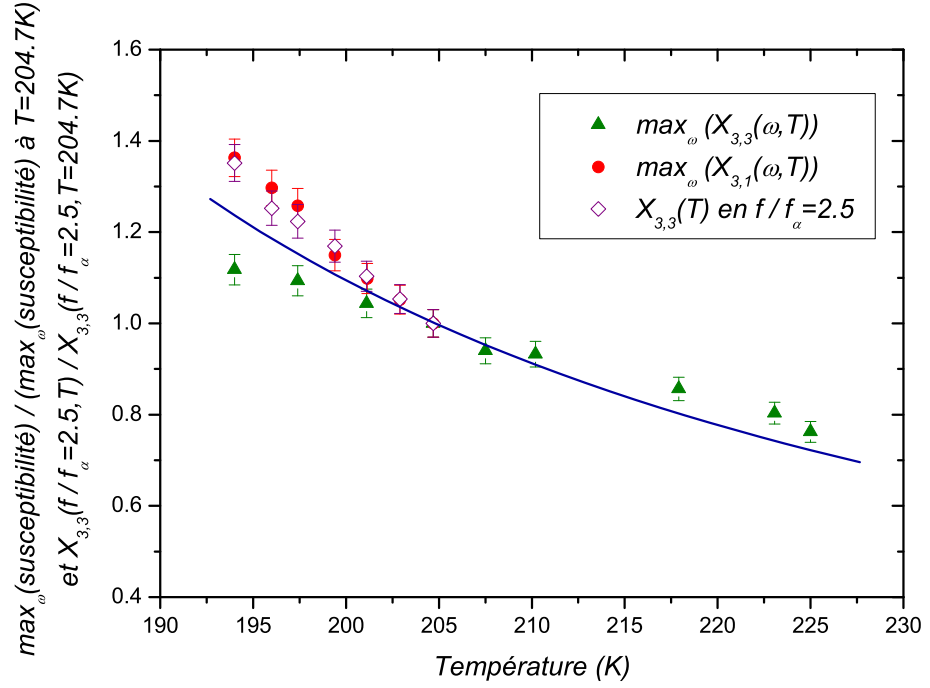


FIGURE 3.25 – **Comparaison entre $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et $\chi_{3,1}(\omega, T)$: étude de leurs dépendances en température.** Les triangles verts représentent la dépendance en température de $\max_{\omega}|X_{3,3}(\omega, T)|$, les losanges violets celle de $|X_{3,3}(\omega, T)|$ en $f/f_{\alpha} = 2.5$ et les ronds rouges celle de $\max_{\omega}|X_{3,1}(\omega, T)|$. La ligne bleue symbolise le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées estimé à partir de $T_{\hat{\chi}_T}$ [115]. Les données ont été normalisées à 1 à $T = 204.7K$. $|X_{3,3}(f/f_{\alpha} = 2.5)|$ a une dépendance en température très proche de celle de $\max_{\omega}(|X_{3,1}(\omega, T)|)$. Celà est dû au fait qu'en $f/f_{\alpha} = 2.5$ les importances relatives des contributions triviales dans les signaux non linéaires mesurés au premier et au troisième harmonique de la polarisation sont du même ordre de grandeur et extrêmement faibles.

pour $f/f_\alpha > 1$, les modules et les phases de $X_{3,3}(\omega)$ et de $X_{3,3;singulier}(\omega)$ sont identiques. Cela confirme le fait qu'en $f/f_\alpha = 2.5$ la contribution triviale est négligeable. Une étude similaire a été menée sur $\chi_{3,1}(\omega, T)$. A partir de $f/f_\alpha > 1.6$, les modules et les phases de $X_{3,1}(\omega, T)$ et de $X_{3,1;singulier}(\omega, T)$ sont identiques. La contribution triviale est donc bien négligeable au maximum de $X_{3,1}(\omega, T)$. Cela explique pourquoi $\max_\omega(|X_{3,1}(\omega, T)|)$ et $|X_{3,3}(f/f_\alpha = 2.5, T)|$ croissent de manière similaire (confère figure 3.25).

Soulignons que $\max_\omega(|X_{3,1}(\omega, T)|)$ et $|X_{3,3}(f/f_\alpha = 2.5, T)|$ croissent plus vite que $T \cdot \hat{\chi}_T$. Nous en déduisons que le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} augmente plus vite que $T \cdot \hat{\chi}_T$. Notons toutefois que cette augmentation de N_{corr} est beaucoup plus lente que celle calculée par Reinsberg *et al* à partir d'expériences de Résonance Magnétique Nucléaire multidimensionnelle [37, 38]. En effet, d'après ces expériences le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées est mutiplié par deux entre 199K et 207K mais ils n'ont calculé N_{corr} qu'à trois températures et leurs barres d'erreurs sont nettement plus grandes que les nôtres. De plus, dans ces expériences le lien entre l'observable mesurée et N_{corr} est très complexe.

Remarquons que la dépendance en fréquence de la contribution singulière extraite ne présente pas les mêmes caractéristiques que celle prédite par Tarzia *et al* [138] (confère figure 3.7). En particulier, les dépendances en fréquence des phases diffèrent fortement, même pour $f/f_\alpha > 1$ i.e. dans la gamme de fréquence où la contribution triviale est négligeable. Cela est dû au fait que les prédictions théoriques ont été faites dans le cadre de la théorie de couplage de modes alors que nos mesures ont été réalisées à $T < T_{MCT}$. Il serait intéressant de confronter nos résultats expérimentaux à des prédictions théoriques sur χ_3 tirées d'un modèle valable à $T < T_{MCT}$. A ce jour, de telles prédictions n'existent pas.

Nous avons essayé de nous affranchir de la contribution triviale au maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$. Pour ce faire, nous avons soustrait la contribution triviale calculée à partir de l'équation 3.51 à nos mesures de la valeur maximale de $X_{3,3}(\omega, T)$. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.27. La croissance de $\max_\omega(X_{3,3;singulier}(\omega, T))$ est plus rapide que celle de $\max_\omega(X_{3,3}(\omega, T))$ mais n'est pas identique à celle de $\max_\omega(X_{3,1}(\omega, T))$. Cette différence suggère que nous sous-estimons la contribution triviale autour du maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$. Cela n'est pas étonnant car les travaux de Déjardin et Kalmykov [145] modélisent de manière très simplifiée les effets triviaux. De plus, les contributions triviale et singulière pourraient se sommer en faisant intervenir un poids dépendant de f/f_α ou se combiner d'une manière plus complexe. Notons que toutes les quantités représentées sur la figure 3.27 croissent de manière similaire à $T \cdot \hat{\chi}_T$. Cela est en accord avec les prédictions théoriques de Bouchaud, Biroli et Tarzia.

Conclusion Nos travaux montrent que la présence de la contribution triviale indépendante de la température occulte une partie de la dépendance en température de $N_{corr;3,3}H(\omega\tau_\alpha(T))$ mesurée au maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$. En l'absence d'une modélisation plus complète de la contribution triviale et de prédictions théoriques sur la façon dont les contributions triviale et singulière se combinent, il n'est pas possible de montrer que $\max_\omega(X_{3,3;singulier}(\omega, T))$ croît exactement comme $\max_\omega(X_{3,1;singulier}(\omega, T)) = \max_\omega(X_{3,1}(\omega, T))$.

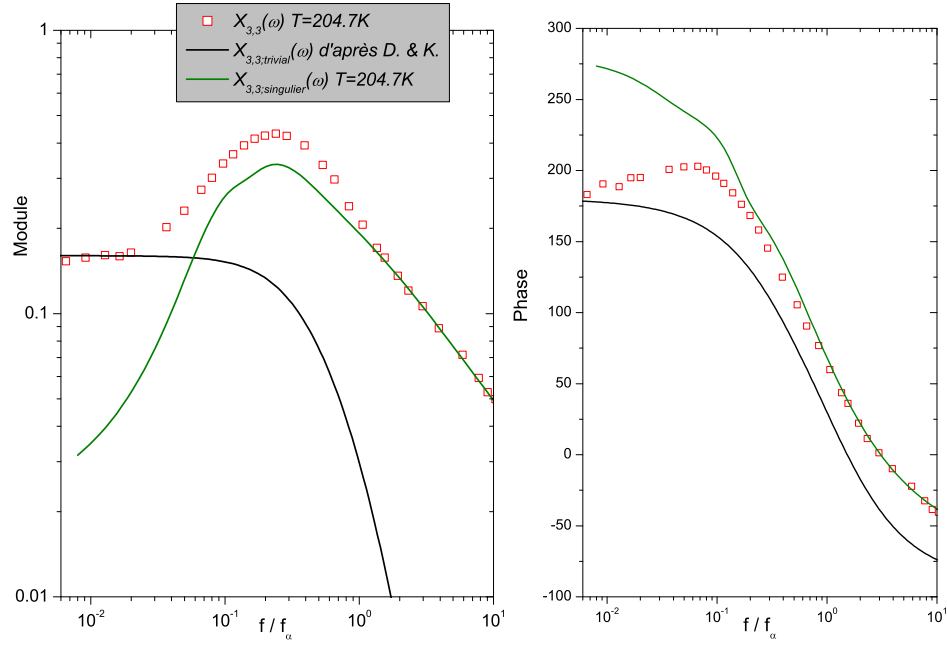


FIGURE 3.26 – **Tentative d'extraction de la contribution singulière.** Sous l'hypothèse que les contributions singulière et triviale se somment, ce qui est raisonnable dans la limite où l'une des deux domine l'autre, nous avons soustrait la contribution triviale calculée à partir de l'équation 3.51 à nos mesures de $X_{3,3}(\omega, T)$ acquises à $T = 204.7K$. La ligne noire représente la contribution triviale. Les carrés rouges symbolisent nos données. La ligne verte représente la contribution singulière extraite. Les symboles sont communs aux deux graphes. Pour $f/f_\alpha > 1$, les modules et les phases de $X_{3,3}(\omega)$ et de $X_{3,3;singulier}(\omega)$ sont identiques. La contribution triviale n'est pas donc pas négligeable au maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$ mais peut être considérée comme telle en $f/f_\alpha = 2.5$.

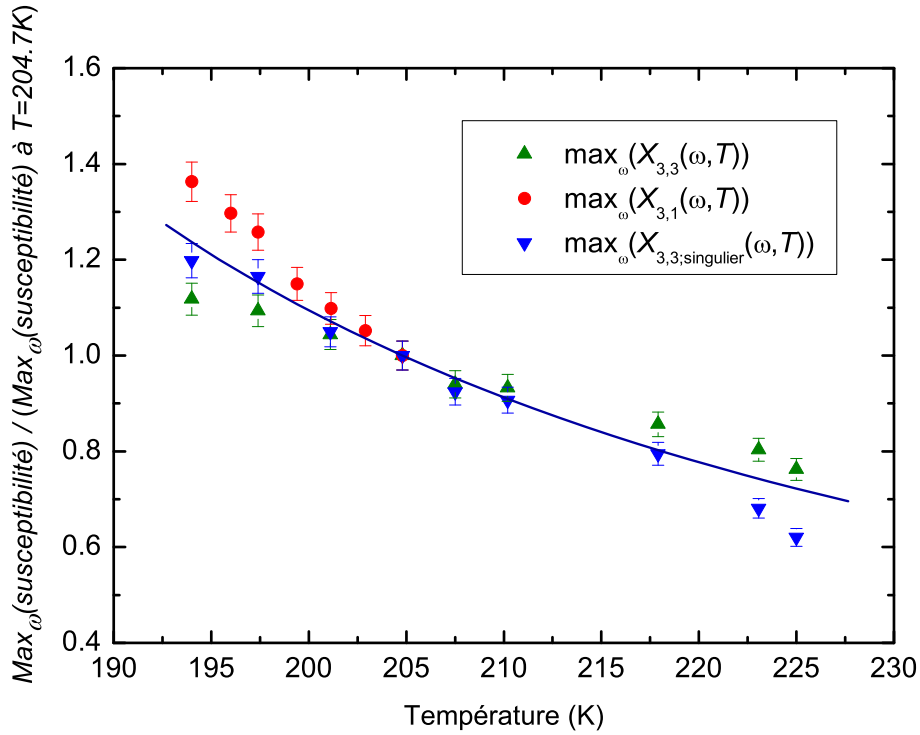


FIGURE 3.27 – **Comparaison entre $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et $\chi_{3,1}(\omega, T)$: étude de la dépendance en température de leurs contributions singulières.** Sous l'hypothèse que les contributions singulière et triviale se somment, nous avons calculé la dépendance en température de $\max_{\omega}(X_{3,3;singulier}(\omega, T))$. Elle est représentée par des triangles inversés bleus. Les triangles verts symbolisent les valeurs maximales de $X_{3,3}(\omega, T)$ et les ronds rouges celles de $X_{3,1}(\omega, T) = X_{3,1;singulier}(\omega, T)$. Les données ont été normalisées à 1 à $T = 204.7K$. La croissance de $\max_{\omega}(X_{3,3;singulier}(\omega, T))$ est plus rapide que celle de $\max_{\omega}(X_{3,3}(\omega, T))$ mais n'est pas identique à celle de $\max_{\omega}(X_{3,1}(\omega, T))$. Toutefois, nos travaux montrent que la présence de la contribution triviale indépendante de la température occulte une partie de la dépendance en température de $N_{corr;3,3}H(\omega\tau_{\alpha}(T))$ mesurée au maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$.

Notons que nous avons aussi essayé de reconstruire le signal non linéaire mesuré au troisième harmonique de la polarisation à partir de la contribution triviale calculée par Déjardin et Kalmykov et de la contribution singulière prédite par Tarzia *et al.* Nous n'y sommes pas parvenu, et ce même en forçant la contribution singulière à atteindre son maximum en $f/f_\alpha = 0.21$ et en supposant que ces deux contributions s'additionnent ou se multiplient avec un poids dépendant de f/f_α . Cela vient du fait que le calcul de Tarzia *et al.* n'est pas exact dans la gamme de température où nos mesures ont été faites. Nous réfléchissons donc à une autre méthode de calcul de la contribution singulière. Ce calcul pourrait s'inspirer du modèle dit à double puits de Wagner et Kliem [154]. Dans ce modèle phénoménologique, chaque hétérogénéité dynamique est représentée par un double puits de potentiel. Les calculs n'étant pas terminés, ils ne seront pas présentés dans ce manuscrit.

3.6.3 Conclusion

Bouchaud et Biroli [1] ont établi un lien direct entre la susceptibilité diélectrique non linéaire χ_3 et le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} . Expérimentalement, le faible signal non linéaire dû à χ_3 peut être mesuré au premier ou au troisième harmonique de la polarisation. Les parties singulières des deux observables macroscopiques $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et $\chi_{3,1}(\omega, T)$ donnent donc accès à la dépendance en température de N_{corr} . Notons que, comme dans le cas de $T \cdot \hat{\chi}_T$, le nombre absolu de molécules dynamiquement corrélées ne peut pas être calculé. Les mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et $\chi_{3,1}(\omega, T)$ donnent des croissances de N_{corr} similaires. Comme le montre la figure 3.28, le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} augmente avec le temps de relaxation τ_α . Cela étaye l'hypothèse de l'existence d'un ordre amorphe dynamique qui émerge dans le système à mesure que l'on abaisse la température.

Les valeurs maximales de $X_{3,3}(\omega, T)$ et $X_{3,1}(\omega, T)$ ne croissent pas de la même manière : $\max_\omega(X_{3,1}(\omega, T))$ augmente plus vite avec τ_α que $\max_\omega(X_{3,3}(\omega, T))$. Dans le chapitre 4, nous montrerons que cela n'est pas dû à des effets parasites provenant de l'échauffement homogène du glycérol surfondu. Le fait que $\max_\omega(X_{3,1}(\omega, T))$ croît plus vite que $\max_\omega(X_{3,3}(\omega, T))$ est dû à la présence d'une contribution triviale dans le signal non linéaire mesuré. Cette dernière est non négligeable autour du maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$ car dans la gamme de température où nos mesures ont été réalisées N_{corr} n'est pas très grand. La présence de cette contribution triviale indépendante de la température occulte une partie de la croissance de $\max_\omega(X_{3,3}(\omega, T))$. Or, nous ne savons pas la calculer avec précision et nous ignorons comment les contributions triviale et singulière se combinent pour former le signal non linéaire mesuré. De ce fait, pour obtenir la croissance de N_{corr} la plus précise possible, il est préférable de mesurer la dépendance en température de la valeur maximale de $X_{3,1}(\omega, T)$. Notons cependant, qu'avec notre dispositif expérimental, la mesure de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ est plus délicate que celle de $\chi_{3,3}(\omega, T)$, confère section 3.5.1, en particulier en raison des effets d'échauffements du diélectrique. Toutefois, nous avons observé qu'en $f/f_\alpha = 2.5$, la contribution triviale était négligeable devant la contribution singulière de $\chi_{3,3}(\omega, T)$: $X_{3,3}(f/f_\alpha = 2.5)$ varie comme $\max_\omega(X_{3,1}(\omega, T))$. Cette observation réalisée sur du glycérol surfondu devrait pouvoir être reproduite sur d'autres liquides surfondus car la contribution triviale que nous avons considérée ne dépend pas

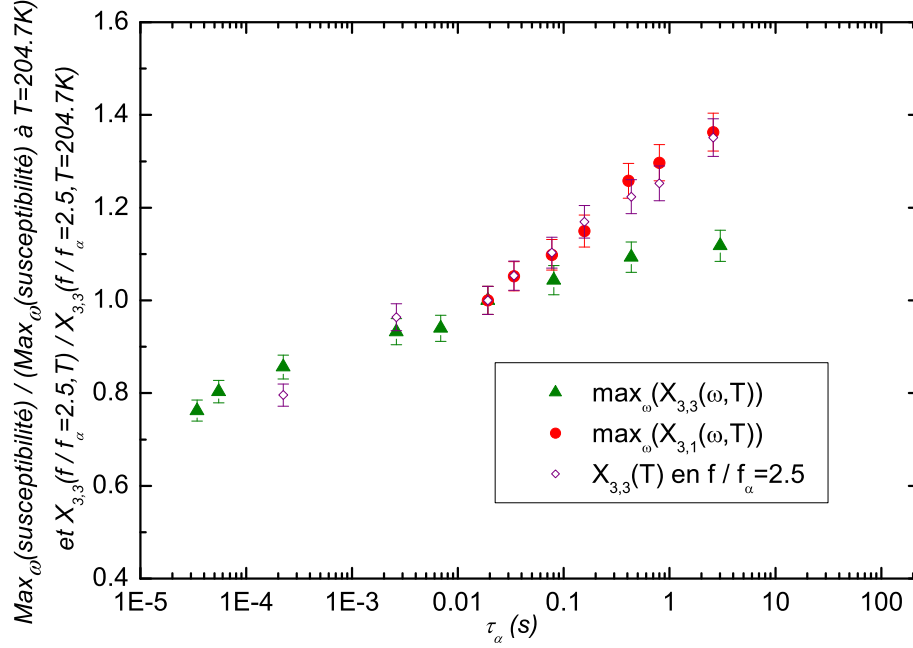


FIGURE 3.28 – **Croissance du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} avec le temps de relaxation τ_α .** Les triangles verts symbolisent les valeurs maximales de $X_{3,3}(\omega, T)$ et les ronds rouges celles de $X_{3,1}(\omega, T) = X_{3,1;singulier}(\omega, T)$. Les losanges violets représentent $X_{3,3}(f/f_\alpha = 2.5, T) = X_{3,3;singulier}(f/f_\alpha = 2.5, T)$. Les données ont été normalisées à 1 à $T = 204.7K$. La contribution triviale n'étant pas négligeable au maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$, pour obtenir la croissance de N_{corr} la plus précise possible, il est préférable de mesurer la dépendance en température de la valeur maximale de $X_{3,1}(\omega, T)$.

des caractéristiques intrinsèques du liquide surfondu : elle provient de la saturation de la polarisation de dipôles indépendants. De ce fait, afin de comparer la croissance de N_{corr} dans différents liquides surfondu, la meilleure méthode semble être de mesurer $X_{3,1}(\omega, T)$, ou à défaut de mesurer $X_{3,3}(f/f_\alpha = 2.5)$.

En $f/f_\alpha = 2.5$, les dépendances en température de $X_{3,1}(\omega, T)$ et de $X_{3,3}(\omega, T)$ sont identiques. Nous en déduisons que le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} croît plus vite que $T \cdot \hat{\chi}_T$:

$$\boxed{\frac{d(N_{corr}(T))}{dT} \approx 1.5 \frac{d(T \cdot \hat{\chi}_T)}{dT}}.$$

Chapitre 4

Echauffement homogène et comparaison au Box Model

Introduction Dans le chapitre 3, les mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ réalisées à l'équilibre ont été présentées. Nous avons montré que le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} croît plus vite que $T \cdot \hat{\chi}_T$. Dans ce chapitre, nous allons principalement étudier les mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ acquises lors de la première série de mesures. Dans un premier temps, nous montrerons qu'appliquer des champs électriques forts au glycérol surfondu induit un échauffement homogène de ce dernier. Cet échauffement homogène produit une réponse non linéaire parasite. Nous la calculerons et nous montrerons qu'elle ne remet pas en cause l'analyse des mesures effectuée dans le chapitre 3. Dans un second temps, nous comparerons nos mesures aux prédictions du Box Model. Ce modèle, initialement construit pour expliquer les expériences de spectroscopies diélectriques NHB (Non resonant Hole Burning), peut donner des prédictions pour toutes les expériences non linéaires. Nous adapterons ce modèle afin de calculer χ_3 . Nous constaterons que les prédictions du Box Model ne sont pas en accord avec nos mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ mais qu'elles rendent mieux compte de nos mesures de $\chi_{3,1}(\omega, T)$.

Plan du chapitre Ce chapitre est découpé en quatre parties. Dans la première partie, nous expliquerons comment vont s'effectuer les comparaisons entre les quantités calculées et nos mesures. Dans la seconde partie, nous calculerons la réponse non linéaire induite par l'échauffement homogène du glycérol surfondu. L'impact de cette contribution parasite sur les mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et $\chi_{3,1}(\omega, T)$ sera discuté. Dans la troisième partie, nous présenterons notre version du Box Model. Ensuite, nous comparerons ses prédictions à nos mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,1}(\omega, T)$. Dans la dernière partie, nous synthétiserons les principaux résultats obtenus dans ce chapitre.

Remarquons que les parties 4.2 et 4.3 sont indépendantes l'une de l'autre. En première lecture, on peut donc se rendre directement à la partie 4.3 qui est, conceptuellement, la plus intéressante.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet de deux articles :
[155] : Study of the heating effect contribution to the nonlinear dielectric response of a

supercooled liquid.

C. Brun, C. Crauste-Thibierge, F. Ladieu and D. L'Hôte, *The Journal of Chemical Physics*, **133**, 234901 (2010).

[156] : Third harmonics nonlinear susceptibility in supercooled liquids : a comparison to the Box Model.

C. Brun, C. Crauste-Thibierge, F. Ladieu and D. L'Hôte, *The Journal of Chemical Physics*, **134**, 194507 (2011).

4.1 Principe des comparaisons

Mesures étudiées Elles sont issues de la première série de mesures. Elles ont été acquises sur des échantillons de 19.0 et 41.0 μm d'épaisseur. Ces échantillons étaient constitués de deux électrodes en cuivre séparées par des pastilles de mylar. Les mesures ont toutes été réalisées avec un pont de mesure à deux échantillons dont le principe a été expliqué à la section 2.3.2.3.

Géométrie des échantillons Il s'agit de condensateurs d'épaisseur e dont les électrodes métalliques possèdent une bonne conductivité thermique (confère section 2.2.1.1). De plus, l'épaisseur des électrodes est de 6mm, ce qui est plusieurs centaines de fois supérieur à e . Nous pouvons donc considérer que les électrodes jouent le rôle de thermostat. Remarquons aussi que comme le diamètre D des électrodes est grand devant e , l'échauffement ne dépend pas des coordonnées x, y parallèles à la surface des électrodes mais seulement de la coordonnée z perpendiculaire à la surface des électrodes.

Quantités comparées Les données étudiées dans ce chapitre ont été présentées dans la section 3.3 sous la forme $|X_{3,3}(\omega, T)|$ et phase de $X_{3,3}(\omega, T)$. Rappelons que la susceptibilité diélectrique non linéaire adimensionnée $X_{3,3}(\omega, T)$ est donnée par la formule suivante :

$$X_{3,3}(\omega, T) = \frac{\chi_{3,3}(\omega, T)}{\frac{\epsilon_0(\chi_s(T))^2 a^3}{k_B T}} \quad (4.1)$$

avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, a^3 le volume moléculaire et k_B la constante de Boltzmann. Dans la suite de ce chapitre, nous calculerons :

- la réponse non linéaire induite par l'échauffement homogène du glycérol surfondu. Elle sera notée $\chi_{3,3;EH}(\omega, T)$.
- la susceptibilité diélectrique non linéaire prédite dans le cadre du Box Model. Elle sera nommée $\chi_{3,3;BM}(\omega, T)$.

A partir de ces quantités, les susceptibilités adimensionnées correspondantes $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ et $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ seront déterminées via des équations similaires à l'équation 4.1. Nous pourrons alors comparer les dépendances en fréquence et en température de ces deux susceptibilités adimensionnées aux mesures réalisées.

Comme nous l'avons vu dans la section 3.4.3.2, lorsque le système est constitué de molécules polaires indépendantes ayant un mouvement brownien rotationnel, la susceptibilité adimensionnée $X_{3,3;trivial}(\omega, T)$ n'est pas piquée en fréquence. De plus, son

comportement en fréquence, tracé en fonction de f/f_α , est indépendant de la température. Au contraire, si le système étudié contient des hétérogénéités dynamiques alors la susceptibilité adimensionnée $X_{3,3}(\omega, T)$ est piquée en $f/f_\alpha \approx 0.21$ et sa valeur maximale augmente quand la température diminue. C'est pourquoi, il est particulièrement intéressant de comparer les susceptibilités diélectriques adimensionnées entre elles.

Enfin soulignons que nous noterons $P_3(t)$ le troisième harmonique de la polarisation.

4.2 Echauffement homogène

Dans le chapitre 2, nous avons vu que le signal non linéaire recherché était très faible et que pour le mesurer il a fallu mettre en place une expérience dont la sensibilité était de 10^{-7} . C'est pourquoi il faut étudier les petits effets non linéaires usuellement négligés. Les non linéarités des appareils de mesure ont été étudiées dans la section 2.3.1. Dans cette section, nous nous intéressons aux phénomènes non linéaires physiques qui peuvent parasiter notre mesure. L'échauffement homogène est le plus important d'entre eux.

Pour mesurer la susceptibilité diélectrique non linéaire $\chi_{3,3}(\omega, T)$, nous avons appliqué des champs électriques forts au liquide surfondu utilisé. Sous l'effet de ces champs forts, le glycérol va avoir tendance à s'échauffer. Cela va générer un signal semblable à celui que nous mesurons. C'est ce signal que nous allons étudier dans cette section.

Cette section comporte trois parties. Dans la première partie, nous calculons la réponse non linéaire induite par l'échauffement homogène du glycérol surfondu. Deux cas sont considérés : dans le premier l'effet d'amortissement lié au temps de relaxation fini des dipôles est négligé tandis qu'il est pris en compte dans le second. Dans la seconde partie, nous comparons $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ calculée à nos mesures réalisées entre 194 et 225.2K. Cela nous permet de mettre en évidence l'impact de la contribution de $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ sur nos mesures. Dans la dernière partie, nous discutons les résultats obtenus. Nous mettrons en évidence la nécessité de prendre en compte l'amortissement. Enfin, nous évaluerons l'impact de la contribution due à $X_{3,1;EH}(\omega, T)$ sur nos mesures de $X_{3,1}(\omega, T)$.

4.2.1 Réponse non linéaire induite par l'échauffement homogène

Cette section est divisée en deux parties. Dans la première partie, nous établissons les équations permettant de calculer l'élévation de température $\delta T(t)$ due à l'échauffement homogène du liquide ainsi que la réponse non linéaire induite $X_{3,3;EH}(\omega, T)$. Dans la seconde partie, nous calculons le facteur d'amortissement qu'il faut utiliser pour prendre en compte le fait que le temps de relaxation fini des dipôles les empêche de suivre instantanément les oscillations de température.

4.2.1.1 Sans amortissement

De $\delta T(t)$ à $\chi_{3,3;EH}$ Considérons un condensateur rempli de liquide surfondu soumis à un champ oscillant $E = E_0 \cos(\omega t)$. Pour des valeurs de $|E|$ suffisamment faibles, la polarisation résultante s'écrit :

$$\frac{P_{lin}(t)}{\epsilon_0 E_0} = \chi'_1 \cos(\omega t) + \chi''_1 \sin(\omega t), \quad (4.2)$$

avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide. Notons qu'en général, χ'_1 et χ''_1 dépendent fortement de la fréquence $f = \omega/2\pi$.

Comme nous le verrons à l'équation 4.8, la partie dissipative de la susceptibilité diélectrique linéaire induit une dissipation de puissance dont la densité $p(t)$ s'écrit comme la somme d'une composante constante indépendante de t et d'une composante oscillant à 2ω . Il en résulte un échauffement du liquide surfondu et donc un flux de chaleur vers les électrodes. Ce dernier va être absorbé par les électrodes. Les électrodes jouent le rôle de thermostat et leur température T sert de température de référence. L'élévation de température moyennée sur l'ensemble du liquide surfondu s'écrit :

$$\delta T(t) = \delta T_0 + \delta T_2 \cos(2\omega t - \phi_2), \quad (4.3)$$

δT_0 est constant tandis que δT_2 oscille à la pulsation 2ω . De plus, $\delta T_0 \geq \delta T_2$ donc à tout instant t , $\delta T(t) \geq 0$. ϕ_2 traduit le retard de $\delta T(t)$ sur $p(t)$. L'expression de ϕ_2 sera calculée dans la suite de cette section. Remarquons que les mesures présentées dans le chapitre 3 représentent la réponse diélectrique non linéaire moyennée sur le volume de l'échantillon. C'est pourquoi nous définissons $\delta T(t)$ comme l'élévation de température moyennée sur le volume de l'échantillon.

L'élévation de température $\delta T(t)$ entraîne une variation de la susceptibilité linéaire puisque celle-ci dépend de la température. Cela induit une modification de la polarisation. La polarisation $P(t)$ s'écrit alors $P(t) = P_{lin}(t) + \delta P(t)$. En première approximation, $\delta P(t)$ est donnée par $(\partial P_{lin}(t)/\partial T)\delta T(t)$. En utilisant les équations 4.2 et 4.3, il vient :

$$\frac{\delta P(t)}{\epsilon_0 E_0} = \left(\frac{\partial \chi'_1}{\partial T} \delta T(t) \right) \cos(\omega t) + \left(\frac{\partial \chi''_1}{\partial T} \delta T(t) \right) \sin(\omega t). \quad (4.4)$$

Soulignons que cette expression donne seulement une limite supérieure de $\delta P(t)$ puisqu'elle suppose que $\delta T(t)$ induit instantanément une modification de la susceptibilité diélectrique linéaire $\chi_1(\omega, T)$. Or cette hypothèse est, à priori, très critiquable [157]. En effet, l'impact de $\delta T_2(t)$ devrait être réduit car les temps de relaxation τ des dipôles n'étant pas infiniment courts, ces derniers ne peuvent pas suivre instantanément les oscillations de température. De ce fait, $\chi_1(\omega, T)$ n'est pas instantanément modifiée. Pour prendre en compte cet effet, il est nécessaire d'utiliser un facteur d'amortissement. Il sera estimé dans la section 4.2.1.2.

En remplaçant δT par son expression dans l'équation précédente, on obtient :

$$\begin{aligned}
\frac{\delta P(t)}{\epsilon_0 E_0} = & \left[\left(\delta T_0 + \frac{1}{2} \delta T_2 \cos(\phi_2) \right) \frac{\partial \chi_1'}{\partial T} + \frac{1}{2} \delta T_2 \sin(\phi_2) \frac{\partial \chi_1''}{\partial T} \right] \cos(\omega t) \\
& + \left[\left(\delta T_0 - \frac{1}{2} \delta T_2 \cos(\phi_2) \right) \frac{\partial \chi_1''}{\partial T} + \frac{1}{2} \delta T_2 \sin(\phi_2) \frac{\partial \chi_1'}{\partial T} \right] \sin(\omega t) \\
& + \left[\frac{1}{2} \delta T_2 \cos(\phi_2) \frac{\partial \chi_1'}{\partial T} - \frac{1}{2} \delta T_2 \sin(\phi_2) \frac{\partial \chi_1''}{\partial T} \right] \cos(3\omega t) \\
& + \left[\frac{1}{2} \delta T_2 \sin(\phi_2) \frac{\partial \chi_1'}{\partial T} + \frac{1}{2} \delta T_2 \cos(\phi_2) \frac{\partial \chi_1''}{\partial T} \right] \sin(3\omega t). \tag{4.5}
\end{aligned}$$

Ces quatre termes définissent les réponses non linéaires induites par l'échauffement homogène du liquide surfondu. Comme $\delta T(t)$ est proportionnel à $p(t)$ et donc à E_0^2 (voir équation 4.8), ces termes sont en E_0^3 . De ce fait, leur évolution en fonction du champ est la même que celle des signaux induits par la nature hétérogène de la dynamique des liquides surfondus. Les deux premiers termes oscillent à 1ω . Ils contribuent donc à la mesure de $\chi_{3,1}(\omega, T)$. Ils seront étudiés dans la section 4.2.3.2. Dans la suite, nous allons nous intéresser aux deux derniers termes. Ils oscillent à 3ω et contribuent donc à la mesure de $\chi_{3,3}(\omega, T)$. Afin d'estimer l'impact que l'échauffement homogène du diélectrique a sur nos mesures de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,3}(\omega, T)$, nous posons :

$$\begin{aligned}
\frac{\delta P(t)}{\epsilon_0 E_0} = & P_{3,1;EH}(t) + P_{3,3;EH}(t) \\
= & \frac{3E_0^2}{4} \chi_{3,1;EH}' \cos(\omega t) + \frac{3E_0^2}{4} \chi_{3,1;EH}'' \sin(\omega t) \\
& + \frac{E_0^2}{4} \chi_{3,3;EH}' \cos(3\omega t) + \frac{E_0^2}{4} \chi_{3,3;EH}'' \sin(3\omega t). \tag{4.6}
\end{aligned}$$

où $\chi_{3,1;EH}(\omega, T)$ et $\chi_{3,3;EH}(\omega, T)$ sont les contributions dues à l'échauffement homogène du liquide surfondu aux mesures des susceptibilités diélectriques non linéaires $\chi_{3,1}(\omega, T)$ et $\chi_{3,3}(\omega, T)$. Nous pouvons donc écrire $\chi_i = \chi_{i;EH} + \chi_{i;physique}$ où $\chi_{i;physique}$ résulte de la combinaison de $\chi_{i;trivial}$ et de $\chi_{i;singulier}$. $\chi_{i;trivial}$ est due à la saturation de la polarisation des dipôles tandis que $\chi_{i;singulier}$ est liée au nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} [1]. Notons que $\chi_{3,3;EH}'$ and $\chi_{3,3;EH}''$ ne dépendent pas de E_0 . Leurs expressions sont déterminées par identification avec les deux derniers termes de l'équation 4.5. Les valeurs de $\chi_{3,3;EH}'$ et $\chi_{3,3;EH}''$ ainsi obtenues sont surestimées car aucun facteur d'amortissement n'a été pris en compte. Enfin, soulignons que $\chi_{3,3;EH}'$ et $\chi_{3,3;EH}''$ ne dépendent que de δT_2 tandis que $\chi_{3,1;EH}'$ et $\chi_{3,1;EH}''$ dépendent de δT_0 et de δT_2 .

Calcul de $\delta T(t)$ Soit un liquide surfondu caractérisé par sa conductivité thermique κ_{th} et sa chaleur spécifique c . A $f \gg f_\alpha$, les degrés de liberté lents ne vont plus répondre assez vite à l'échauffement et donc ne contribuent plus à la chaleur spécifique, c'est pourquoi c dépend de la fréquence [129, 158]. Par souci de simplicité, nous négligeons la petite partie imaginaire de c [129, 158, 159] et nous écrivons que κ_{th} est indépendant de la température et de la fréquence [129, 158, 159]. De plus, nous considérons les électrodes

comme des thermostats parfaits (voir référence 21 de [155]). Enfin, vue la géométrie du diélectrique, qui forme une lame mince, l'élévation de température $\delta\theta(x, y, z, t)$ ne dépend que de la coordonnée z , z étant l'axe normal aux électrodes (confère section 4.1). Notons qu'au contact des électrodes, $\delta\theta(z, t)$ doit s'annuler.

L'expression de $\delta\theta(z, t)$ est obtenue en résolvant l'équation de la chaleur qui s'écrit :

$$c \frac{\partial \delta\theta(z, t)}{\partial t} = \kappa_{th} \frac{\partial^2 \delta\theta(z, t)}{\partial z^2} + p(t), \quad (4.7)$$

où la densité de puissance dissipée s'écrit :

$$p(t) = \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi_1'' \omega E_0^2 (1 + \cos(2\omega t - \phi)) \text{ avec } \phi = -\pi + 2 \arctan \left(\frac{\chi_1''}{\chi_1' - \chi_1'(\omega \rightarrow \infty)} \right). \quad (4.8)$$

Remarquons que dans l'expression de $p(t)$, les degrés de liberté rapides contribuant à $\chi_1'(\omega \rightarrow \infty)$ sont séparés des degrés de liberté lents qui caractérisent la dynamique des verres. De plus, tandis que le calcul du préfacteur $\frac{1}{2} \epsilon_0 \chi_1'' \omega E_0^2$ est trivial, la présence de ϕ nécessite quelques commentaires (voir l'annexe de [157]). La friction des dipôles avec leurs voisins induit une dissipation d'énergie. Considérons le cas le plus simple où la dynamique des dipôles est régie par la loi de Debye. Dans ce cas, la force de friction \mathcal{F} est proportionnelle à $\tau \frac{\partial P}{\partial t}$ [141]. La densité d'énergie dissipée correspondante $p(t)$ est donnée par $\mathcal{F}v$ où $v \sim \partial P / \partial t$ est la vitesse des dipôles. Donc $p \sim (\partial P / \partial t)^2$. En injectant dans cette équation l'expression de $P(t)$ donnée par l'équation 4.2, nous obtenons pour ϕ une expression similaire à celle de l'équation 4.8. Dans la limite $\chi_1'' \gg \chi_1' - \chi_1'(\omega \rightarrow \infty)$, nous avons $\phi \rightarrow 0$. C'est ce qui se produit dans les métaux où la réponse à un champ électrique n'est pas fournie par des dipôles mais par le mouvement des électrons. Soulignons que pour les métaux, il est bien connu qu'il n'existe pas de déphasage entre $p(t)$ et $E^2(t)$. Dans la limite $\chi_1'' \ll \chi_1' - \chi_1'(\omega \rightarrow \infty)$, qui correspond au cas des liquides à $f \ll f_\alpha$, les termes de $p(t)$ et de $E^2(t)$ qui oscillent à 2ω sont en opposition de phase. Pour conclure, soulignons que si l'équation 4.8 peut être rigoureusement dérivée dans le cas où les dipôles suivent une loi de Debye [157], ce n'est pas le cas lorsque les dipôles ne suivent pas cette loi. Or, dans les liquides surfondus près de T_g , la dynamique des dipôles et des hétérogénéités dynamiques sont régies par des lois inconnues [42]. Cependant, l'équation 4.8 devrait être correcte car l'hypothèse $\mathcal{F} \sim \partial P / \partial t$ est basée sur l'idée générale que sans mouvement des dipôles, il n'y a pas de friction.

Revenons à la résolution de l'équation 4.7. Les conditions aux limites s'écrivent $\delta\theta(z = 0, t) = 0 = \delta\theta(z = e, t)$ avec e l'épaisseur de l'échantillon. De ce fait, l'équation 4.7 est résolue en décomposant $\delta\theta(z, t)$ en série de modes spatiaux caractérisés par leurs vecteurs d'onde $K = m\pi/e$ avec m un entier impair. L'élévation de température est dominée par le mode $m = 1$. De ce fait, nous ne considérons que les modes $m = 1$ et $m = 3$. Cela suffit pour obtenir une précision sur $\delta\theta(z, t)$ d'environ 1%. La moyenne spatiale de ces deux modes permet d'obtenir $\delta T(t) = \delta T_0 + \delta T_2 \cos(2\omega t - \phi_2)$ avec :

$$\begin{aligned} \delta T_0 &= \delta T^* \left(1 + \frac{1}{3^4} \right) \text{ où } \delta T^* = \frac{\epsilon_0 \chi_1'' \omega E_0^2 e^2}{24 \kappa_{th}} \\ \delta T_2(t) &= \delta T^* \left(\frac{\cos(2\omega t - \phi_{2,a})}{\sqrt{1 + (2\omega \tau_{th})^2}} + \frac{\cos(2\omega t - \phi_{2,b})}{3^4 \sqrt{1 + (2\omega \tau_{th}/3^2)^2}} \right) \end{aligned} \quad (4.9)$$

avec $\tau_{th} = ce^2/(\kappa_{th}\pi^2)$, $\phi_{2,a} = \phi + \arctan(2\omega\tau_{th})$ et $\phi_{2,b} = \phi + \arctan(2\omega\tau_{th}/3^2)$. $\phi_{2,a}$ provient du mode dominant $m = 1$ tandis que $\phi_{2,b}$ vient du mode $m = 3$ qui est bien moins important.

Conclusion L'élévation de température $\delta T(t)$ est calculée à partir de l'équation de propagation de la chaleur. $\chi_{3,3;EH}(\omega, T)$ est obtenue en insérant l'expression de $\delta T(t)$ dans l'équation 4.5 puis en identifiant les termes de l'équation 4.6 à ceux de 4.5. Enfin la susceptibilité diélectrique non linéaire adimensionnée $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ est déterminée via une équation analogue à l'équation 4.1. Soulignons que la valeur de $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ ainsi obtenue est surestimée car aucun facteur d'amortissement n'a été pris en compte.

4.2.1.2 Avec amortissement

Dans la section précédente, nous avons vu comment calculer $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ à partir de l'élévation de température $\delta T(t)$ induite par l'application du champ électrique oscillant $E = E_0 \cos(\omega t)$. Nous allons maintenant calculer le facteur d'amortissement qu'il faut utiliser pour prendre en compte le fait que le temps de relaxation fini des dipôles les empêche de suivre instantanément les oscillations de température, en particulier celles dues à $\delta T_2(t)$ lorsque $\omega\tau \geq 1$.

Hypothèses de travail L'amortissement traduit le fait que la susceptibilité linéaire n'est pas instantanément modifiée par $\delta T(t)$, contrairement à ce que l'équation 4.4 présume. Prendre en compte cet amortissement revient à multiplier la susceptibilité diélectrique non linéaire adimensionnée $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ calculée à la section précédente par un nombre complexe $R(\omega\tau)$ dont le module $|R(\omega\tau)|$ doit être inférieur à 1. Dans la suite nous appellerons $R(\omega\tau)$ le facteur d'amortissement. Notons qu'il est difficile de le calculer avec précision. En effet, pour ce faire il faudrait remplacer l'équation 4.4 par une équation tenant compte de la dynamique des dipôles dans un bain thermique dont la température oscille. Cette équation décrivant la dynamique des dipôles n'étant pas connue précisément, nous ne calculerons pas la valeur exacte de $R(\omega\tau)$ mais seulement une valeur approchée.

Afin de donner une estimation de $R(\omega\tau)$, nous faisons deux hypothèses très simplistes :

1. *Nous supposons que la dynamique des dipôles suit une loi de type Debye caractérisée par un temps de relaxation $\tau(T)$.* Gardons toutefois en mémoire que quand T est proche de T_g , $\chi_1(\omega)$ ne peut pas être décrit par une loi de type Debye : à $f > f_\alpha$, le spectre de $\chi_1(\omega)$ est plus étiré qu'un spectre de type Debye. Par contre à $T > T_m$, T_m étant la température de cristallisation, $\chi_1(\omega)$ suit une loi de Debye. En effet, dans ce régime, les molécules ne bougent pas de manière corrélée et leur dynamique est celle d'un mouvement rotationnel brownien non inertiel. De ce fait, leur dynamique peut être décrite par l'équation de Smoluchowski [145]. En moyennant cette équation, on obtient l'équation de Debye suivante :

$$\tau \frac{\partial P}{\partial t} + P = \epsilon_0 \Delta \chi_1 E_0 \cos(\omega t), \quad (4.10)$$

Cette équation décrit la dynamique de la polarisation moyenne P [145]. Ici, $\Delta\chi_1 = \chi_1(\omega = 0) - \chi_1(\omega \rightarrow \infty)$ est la partie de la susceptibilité dynamique statique qui contient les degrés de liberté lents du système.

2. *Nous supposons que $\delta T_2(t)$ module en temps la valeur de τ mais ne modifie pas la dynamique du système.* Celà est lié au fait que la viscosité $\eta \propto \tau$ est très sensible aux variations de température. Notons que comme la variation relative de τ en fonction de T est plus importante que celle de $\Delta\chi_1$, cette dernière est négligée dans la suite du texte. $\tau(t)$ est donc donné par :

$$\tau(t) = \tau_{lin} + \left(\frac{\partial \tau_{lin}}{\partial T} \right) \delta T_0 + \left(\frac{\partial \tau_{lin}}{\partial T} \right) \delta T_2(t), \quad (4.11)$$

où τ_{lin} est la valeur de τ à champ nul. Remarquons que cette équation suppose que $\delta T_2(t)$ induit instantanément une modification de τ . De ce fait $\delta\tau_2$, qui est égal à $\left(\frac{\partial \tau_{lin}}{\partial T} \right) \delta T_2(t)$ et qui décrit l'amplitude de la modulation à 2ω de τ , est légèrement surestimé. Comme $P_{3,3;EH}(t)$ est proportionnel à $\delta\tau_2/\tau_{lin}$ (voir équation 4.13), la valeur de $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ obtenue en tenant compte de l'amortissement sera un peu surestimée.

Calcul de $R(\omega\tau)$ Afin de déterminer $R(\omega\tau)$, nous comparons l'expression de la polarisation non linéaire obtenue en prenant en compte l'amortissement à celle calculée en le négligeant. Prendre en compte l'amortissement, revient à reporter l'expression de $\tau(t)$ dans l'équation 4.10 puis à poser :

$$P(t) = P_{lin} \cos(\omega t - \Psi_{lin}) + \delta P_1 \cos(\omega t - \Psi_1) + P_3 \cos(3\omega t - \Psi_3) + \dots \quad (4.12)$$

$P_{lin}, \Psi_{lin}, \delta P_1, \Psi_1, P_3, \Psi_3$ sont des quantités à déterminer. Pour les valeurs du champ électrique utilisées lors de nos mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$, P_{lin} est beaucoup plus grand que δP_1 et que P_3 . Dans la suite, nous allons donner les résultats obtenus pour P_3 et Ψ_3 seulement. Ils découlent de l'identification des termes ayant la même puissance de E_0 et qui oscillent à la même fréquence dans les équations 4.10 et 4.12. Nous avons :

$$\begin{aligned} P_3 &= \frac{\epsilon_0 \Delta\chi_1 E_0}{2} \frac{\delta\tau_2}{\tau_{lin}} \frac{\omega \tau_{lin}}{\sqrt{1 + (\omega \tau_{lin})^2} \sqrt{1 + (3\omega \tau_{lin})^2}} \\ \Psi_3 &= \phi_2 + \arctan(\omega \tau_{lin}) + \arctan(3\omega \tau_{lin}) + \frac{\pi}{2}, \end{aligned} \quad (4.13)$$

Remarquons qu'étant donné que $\delta\tau_2 \propto E_0^2$ (voir équation 4.9), $P_3 \propto E_0^3$ comme il se doit.

Négliger l'amortissement signifie utiliser l'équation 4.4 et comparer le résultat obtenu avec l'expression 4.13. Pour ce faire, nous supposons que la susceptibilité diélectrique linéaire suit une loi de Debye. Nous trouvons que dans le cas non amorti P_3 s'écrit comme le produit de l'équation 4.13 divisée par un facteur complexe que nous notons $R(\omega\tau)$. Notons que le module de $R(\omega\tau)$ est toujours inférieur ou égal à 1. En notation complexe $R(\omega\tau)$ s'écrit :

$$R(\omega\tau) = \frac{\sqrt{1 + (\omega \tau_{lin})^2}}{\sqrt{1 + (3\omega \tau_{lin})^2}} \times \exp \left[i \times \arctan \left(\frac{-2\omega \tau_{lin}}{1 + 3(\omega \tau_{lin})^2} \right) \right]. \quad (4.14)$$

Comme attendu, à basse fréquence il n'y a pas d'amortissement : $R(\omega\tau \ll 1) = 1$ tandis qu'à haute fréquence les degrés de liberté lents ne vont plus répondre assez vite à l'échauffement ce qui va induire un amortissement : $|R(\omega\tau \gg 1)| < 1$. Plus précisément, $|R(\omega\tau \rightarrow \infty)| = 1/3$.

Conclusion Dans cette section, nous n'avons pas calculé la valeur exacte du facteur d'amortissement $R(\omega\tau)$ mais nous en avons donné une valeur approchée. Dans la section 4.2.3.1, nous verrons que cette estimation de $R(\omega\tau)$ est en accord avec nos résultats expérimentaux. En pratique, nous ne prendrons en compte l'amortissement qu'à la fin du calcul de la susceptibilité diélectrique non linéaire adimensionnée $X_{3,3;EH}(\omega, T)$. Ainsi, nous déterminerons la valeur surestimée de $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ en suivant la procédure décrite à la fin de la section 4.2.1.1 puis nous multiplierons l'expression obtenue par le facteur d'amortissement $R(\omega\tau)$ défini par l'équation 4.14.

4.2.2 Résultats

Cette section est divisée en trois parties. Dans les deux premières, les valeurs de la susceptibilité diélectrique non linéaire adimensionnée $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ calculées sans prendre en compte l'amortissement sont présentées. Dans la première partie, nous étudions la réponse non linéaire induite par l'élévation de température $\delta T(t)$ en ne considérant qu'un seul échantillon. Cela permet de mettre en évidence la dépendance en fréquence de $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ ainsi que le rôle joué par l'épaisseur de l'échantillon. A partir de ces résultats, nous calculons, dans la seconde partie de cette section, la susceptibilité diélectrique non linéaire adimensionnée $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ contribuant aux mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ réalisées avec un pont de mesure à deux échantillons. Enfin, dans la troisième partie, nous comparons $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ calculée avec et sans facteur d'amortissement à nos mesures de $X_{3,3}(\omega, T)$. Nous pouvons ainsi évaluer l'impact de la contribution de $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ sur les valeurs de $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurées.

4.2.2.1 Cas d'un seul échantillon

La réponse non linéaire d'un seul échantillon induite par l'élévation de température $\delta T(t)$ est obtenue en utilisant les équations 4.5, 4.6 et 4.9 et en ne considérant que le terme dominant :

$$|X_{3,3;EH}| \sim \left| \frac{\partial \chi_1}{\partial T} \right| \frac{\chi_1'' \omega e^2}{\sqrt{1 + (\omega/\omega_{th})^2}}, \quad (4.15)$$

avec $\omega_{th} = 2\pi f_{th} = 1/\tau_{th}$. Deux fréquences caractéristiques interviennent dans l'expression de $|X_{3,3;EH}|$ ci-dessus : la fréquence de relaxation f_α qui dépend fortement de la température et la fréquence thermique f_{th} qui est inversement proportionnelle à l'épaisseur e de l'échantillon considéré. De ce fait, pour une valeur de e donnée, deux régimes peuvent être distingués :

- le régime des basses températures dans lequel $f_\alpha < f_{th}$,
- le régime des hautes températures où $f_\alpha > f_{th}$

Remarquons que dans le cas du glycérol, la dépendance en fréquence de χ_1'' est bien connue : $\chi_1'' \sim f/f_\alpha$ pour $f < f_\alpha$ et $\chi_1'' \sim (f/f_\alpha)^{-0.55}$ pour $f > f_\alpha$. Il s'ensuit que $|\partial\chi_1/\partial T| \sim (f/f_\alpha)^{0.9}$ pour $f < f_\alpha$ et que $|\partial\chi_1/\partial T| \sim (f/f_\alpha)^{-0.6}$ pour $f > f_\alpha$. Nous pouvons donc déterminer, à partir de l'équation 4.15, la dépendance en fréquence de $|X_{3,3;EH}|$ ainsi que le rôle joué par l'épaisseur de l'échantillon.

Régime des basses température La dépendance en fréquence s'écrit :

$$\begin{aligned} |X_{3,3;EH}| &\sim f^{2.9}e^2 \text{ pour } 0 \leq f \leq f_\alpha \\ |X_{3,3;EH}| &\sim f^{-0.15}e^2 \text{ pour } f_\alpha \leq f \leq f_{th} \\ |X_{3,3;EH}| &\sim f^{-1.15}e^0 \text{ pour } f_{th} \leq f. \end{aligned} \quad (4.16)$$

$|X_{3,3;EH}|$ atteint son maximum en fréquence lorsque l'exposant de f change de signe. De ce fait, la valeur maximale de $|X_{3,3;EH}|$ est proportionnelle à e^2 . Cela signifie que $|X_{3,3;EH}|$ tend vers zéro quand l'épaisseur des échantillons devient très petite. De ce fait, nous pouvons dire que $|X_{3,3;EH}|$ est une contribution parasite à la mesure de $\chi_{3,3}(\omega, T)$.

Notons que lors de la première série de mesures, l'épaisseur de l'échantillon le plus fin valait $19\mu m$, ce qui correspond à $f_{th} = 300Hz$. Puisqu'à la température de transition vitreuse $\tau_\alpha(T_g) = 100s$, T_g se situe bien dans le régime des basses températures. Dans la suite, nous montrerons que pour $e = 19\mu m$, $|X_{3,3;EH}|$ est négligeable près de T_g . Cela ne serait pas vrai si l'épaisseur de l'échantillon était de l'ordre du millimètre.

Régime des hautes températures On obtient alors :

$$\begin{aligned} |X_{3,3;EH}| &\sim f^{2.9}e^2 \text{ pour } 0 \leq f \leq f_{th} \\ |X_{3,3;EH}| &\sim f^{1.9}e^0 \text{ pour } f_{th} \leq f \leq f_\alpha \\ |X_{3,3;EH}| &\sim f^{-1.15}e^0 \text{ pour } f_\alpha \leq f. \end{aligned} \quad (4.17)$$

$|X_{3,3;EH}|$ atteint son maximum en fréquence en $f = f_\alpha$. La valeur maximale de $|X_{3,3;EH}|$ est indépendante de l'épaisseur e de l'échantillon tout comme la réponse non linéaire due aux hétérogénéités dynamiques.

Avec $e = 19\mu m$ et $f_{th} \simeq 300Hz$, le régime des hautes températures débute à $T = 216K$. Or, lors de la première série de mesures, nous avons étudiés $\chi_{3,3}(\omega, T)$ jusqu'à $T = 225.3K$. Il se pourrait donc que la contribution due à l'échauffement homogène du liquide surfondu ne soit pas négligeable dans toute la gamme de température où $\chi_{3,3}(\omega, T)$ a été mesurée.

Résultats obtenus Les figures 4.1 et 4.2 représentent les modules et les phases de $|X_{3,3;EH}(\omega, T)|$ calculée sans tenir compte de l'amortissement. Les symboles creux correspondent aux calculs faits en ne considérant qu'un seul échantillon. Deux températures sont étudiées. $T = 204.5K$ se situe dans le régime des basses températures tandis que $T = 217.8K$ appartient au régime des hautes températures. Les exposants prédits par les équations 4.16 et 4.17 sont observés. Le maximum en fréquence de la courbe

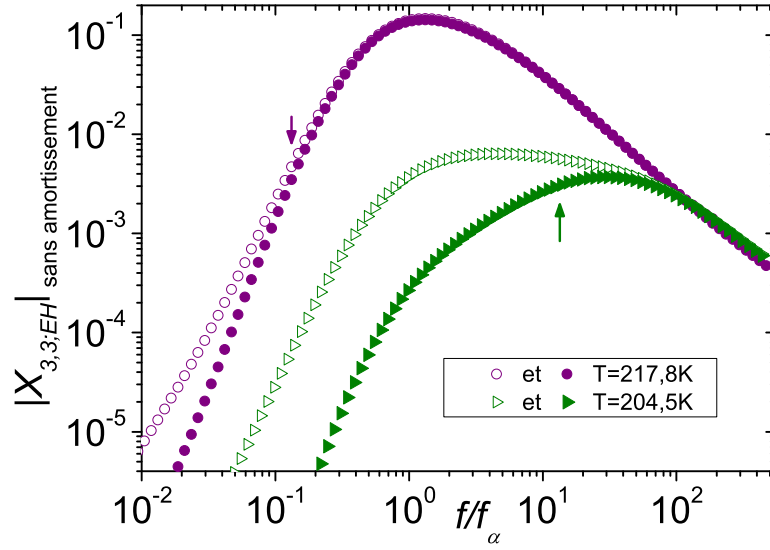


FIGURE 4.1 – **Rôle joué par le pont de mesure à deux échantillons.** Cette figure représente la dépendance en fréquence du module de $|X_{3,3;EH}(\omega, T)|$ calculée sans tenir compte de l'amortissement. $T = 217.8K$ (cercles) appartient au régime des hautes températures tandis que $T = 204.5K$ (triangles) se situe dans le régime des basses températures. Les symboles creux correspondent aux calculs faits en ne considérant qu'un seul échantillon d'épaisseur $e = 19\mu m$. Conformément à ce qui était attendu, le maximum en fréquence de la courbe à $T = 204.5K$ est moins bien marqué que celui de la courbe à $T = 217.8K$. Les symboles pleins correspondent aux calculs faits en simulant le pont de mesure à deux échantillons. Dans ce cas, les contributions dues au chauffage homogène des deux échantillons d'épaisseur $e_{fin} = 19\mu m$ et $e_{épais} = 41\mu m$ s'annulent à $f \ll f_{th}(épais)$ avec $f_{th}(épais) = 65Hz$. Les flèches symbolisent les valeurs des rapports $f_{th}(épais)/f_\alpha$ aux deux températures étudiées. Nous observons qu'en dessous de ce rapport, les valeurs de $|X_{3,3;EH}|$ sont plus petites dans le cas du pont de mesure à deux échantillons que dans le cas d'un seul échantillon.

à $T = 204.5K$ est moins bien marqué que celui de la courbe à $T = 217.8K$. De plus, pour $T = 217.8K$, nous avons pu vérifier en tenant compte du préfacteur voulu que le maximum en fréquence de $|X_{3,3;EH}(\omega)|$ vaut environ 0.15 comme l'illustre la figure 4.1. Les valeurs de $|X_{3,3;EH}(\omega, T)|$ calculées seront comparées aux mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ effectuées dans la section 4.2.3.

4.2.2.2 Cas du pont de mesure à deux échantillons

Dans la section précédente, la réponse non linéaire d'un seul échantillon induite par l'élévation de température $\delta T(t)$ a été étudiée. Afin de comparer $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ calculée à nos mesures réalisées avec un pont de mesure à deux échantillons, nous avons dans un premier temps calculé $P_3(t)$ indépendamment pour les deux échantillons de 19 et 41 μm .

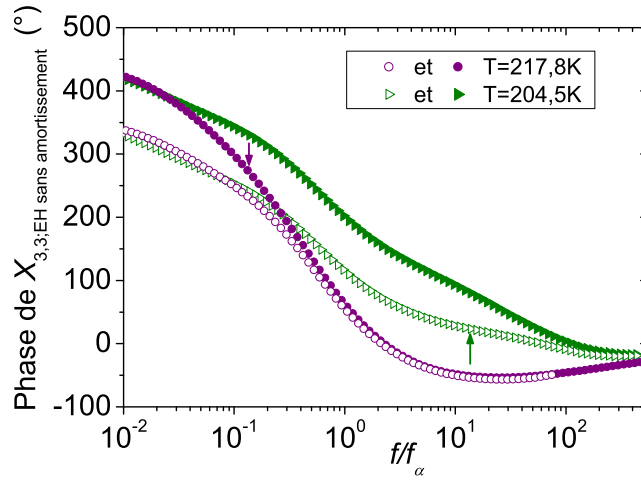


FIGURE 4.2 – **Rôle joué par le pont de mesure à deux échantillons.** Cette figure représente la dépendance en fréquence de la phase de $X_{3,3,EH}(\omega, T)$ calculée sans tenir compte de l'amortissement. Les modules correspondants sont présentés sur la figure 4.1. La légende est identique à celle de la figure 4.1. A 204.5K, $f \simeq f_{th}(e_{\text{épais}})$ correspond à $f/f_\alpha \simeq 13$. C'est pourquoi les deux courbes à $T = 204.5K$ ne se superposent qu'à très hautes fréquences. De même à $T = 217.8K$, les deux courbes ne se superposent qu'à $f/f_\alpha \simeq 0.3$ tandis que $f_{th}(\text{épais})/f_\alpha \simeq 0.13$. De plus, dans la limite $f \ll f_{th}(e_{\text{épais}})$, les deux couples de courbes sont séparés d'environ 90° .

Dans un second temps, nous avons pris en compte les soustractions qui s'opèrent dans le circuit de mesure présenté à la section 2.3.2.3.

Soustraction des signaux non linéaires induits par $\delta T_2(t)$ Lorsque le pont de mesure est équilibré, les tensions $V_{appl}(1\omega)$ appliquées aux deux échantillons sont identiques. De ce fait, le champ appliqué à l'échantillon fin est plus grand que celui appliqué à l'échantillon épais : $E_0^{fin} = \frac{e_{\text{épais}}}{e_{fin}} E_0^{\text{épais}}$.

Nous allons maintenant montrer que la technique de mesure utilisant un pont à deux échantillons permet de réduire notablement les valeurs de $|X_{3,3,EH}(\omega, T)|$ à $f \ll f_{th}$. Pour commencer rappelons que, pour un échantillon donné, $|X_{3,3,EH}(\omega, T)|$ dépend seulement de l'élévation de température $\delta T_2(t)$ de l'échantillon. Cette dernière est donnée par l'équation 4.9 qui, dans la limite $f \ll f_{th}$, se réécrit :

$$|\delta T_2| \approx \frac{\epsilon_0 \chi_1'' \omega E_0^2 e^2}{24 \kappa_{th}} \sim (V_{appl}(1\omega))^2 \quad (4.18)$$

Or, comme lorsque le pont est équilibré $V_{appl}^{fin}(1\omega) = V_{appl}^{\text{épais}}(1\omega)$, l'élévation de température δT_2 est identique dans les deux échantillons. De ce fait, pour $f \ll f_{th}$, les signaux non linéaires dus à $\delta T_2(t)$ des deux échantillons s'annulent comme le montre les équations 4.5 et 4.6. A l'opposé, dans la limite $f \gg f_{th}$, $\delta T_2 \propto E_0^2$ et la soustraction n'a pas lieu.

Résultats obtenus Les figures 4.1 et 4.2 représentent les modules et les phases de $|X_{3,3;EH}(\omega, T)|$ calculée sans tenir compte de l'amortissement. Les symboles creux correspondent aux calculs faits en ne considérant qu'un seul échantillon tandis que les symboles pleins correspondent au cas du pont de mesure à deux échantillons. A $T = 204.5K$, nous observons que :

- pour $f \leq 13f_\alpha$ (ce qui correspond à $f \leq f_{th}(e_{\text{épais}}) \simeq 65\text{Hz}$), l'amplitude de $|X_{3,3;EH}(\omega)|$ calculée en ne considérant qu'un seul échantillon est très supérieure à celle calculée dans le cas du pont de mesure à deux échantillons. Cette dernière est non nulle car l'équation 4.18 n'est pas exacte : des termes en f/f_{th} ont été négligés. Ce sont ces termes qui induisent, dans la limite $f \ll f_{th}$ un déphasage de 90° entre les deux couples de courbes de la figure 4.2.
- pour $f \gg f_{th}$, les modules et les phases de $|X_{3,3;EH}(\omega)|$ calculés pour un ou deux échantillons sont similaires.

Notons que l'étude des calculs réalisés à $T = 217.8K$ aboutit à des observations similaires. Toutefois, la soustraction des signaux non linéaires induits par $\delta T_2(t)$ est moins efficace à $T = 217.8K$ qu'à $T = 204.5K$: elle ne concerne qu'une petite partie du spectre à $T = 217.8K$. Cela provient du fait que $T = 217.8K$ appartient au régime des hautes températures pour lequel $f_\alpha > f_{th}$ tandis que $T = 204.5K$ se situe dans le régime des basses températures où $f_\alpha < f_{th}$.

Les signaux non linéaires induits par $\delta T_2(t)$ sont donc mieux soustraits dans le régime des basses températures que dans celui des hautes températures. Plus précisément, dans le régime des basses températures, $|X_{3,3;EH}(\omega, T)|$ calculée en ne considérant qu'un seul échantillon a un maximum en fréquence peu marqué en f de l'ordre de f_α (voir l'exemple typique $T = 204.5K$ sur la figure 4.1). Et nous observons que la soustraction est si efficace que le maximum de $|X_{3,3;EH}(\omega, T)|$ est décalé. En effet, dans le cas du pont de mesure à deux échantillons, $|X_{3,3;EH}(\omega, T)|$ atteint son maximum au-delà de $f_{th}(e_{\text{épais}}) = 65\text{Hz}$ i.e. à $f \gg f_\alpha$.

Remarquons que dans le régime des hautes températures, les maxima de $|X_{3,3;EH}(\omega, T)|$ calculés en ne considérant qu'un seul échantillon sont aussi diminués et décalés vers les hautes fréquences lorsqu'on prend en compte le pont de mesure. De ce fait, le régime des hautes températures, caractérisé par un maximum en fréquence bien défini autour de $f = f_\alpha$, ne débute qu'à $T \geq 218K$.

Dans la suite, les valeurs de $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ présentées ont été calculées en prenant en compte les soustractions qui s'opèrent dans le circuit de mesure à deux échantillons. Elles peuvent ainsi être directement comparées aux résultats issus de la première série de mesures de $X_{3,3}(\omega, T)$.

4.2.2.3 Impact de $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ sur $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurée

Dans cette section, les valeurs de $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ présentées ont été calculées dans le cas d'un pont de mesure à deux échantillons. Deux jeux de données sont présentés et comparés aux mesures effectuées à $T = 210.2K$. Dans le premier l'amortissement a été négligé (figures 4.3 et 4.4) tandis que dans le deuxième il a été pris en compte (figures 4.5 et 4.6).

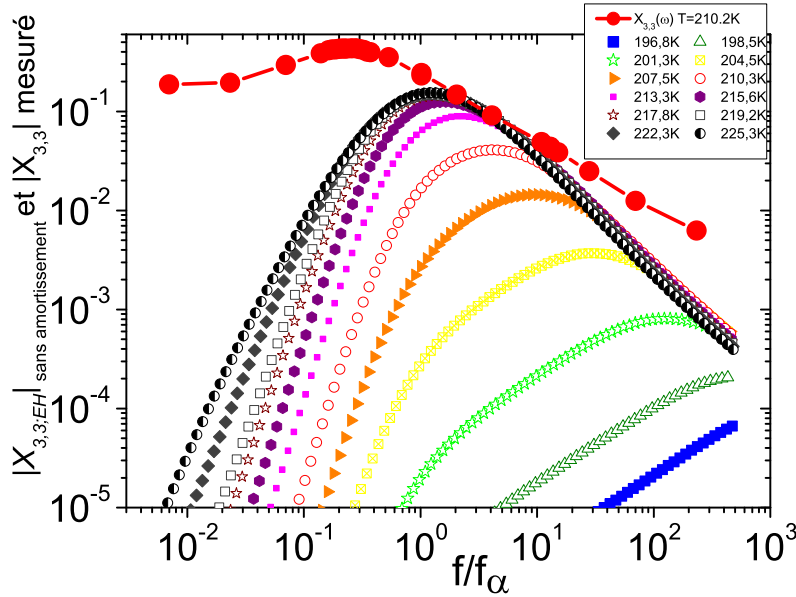


FIGURE 4.3 – **Comparaison entre $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurée et $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ calculée en négligeant l'amortissement.** $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ a été calculée à 12 températures différentes réparties sur l'ensemble de la gamme de température dans laquelle les mesures de $X_{3,3}(\omega, T)$ ont été effectuées. Les ronds rouges représentent les mesures réalisées à $T = 210.2K$. Nous observons que la valeur maximale de $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ augmente avec la température. Ce comportement est l'inverse de celui observé pour $X_{3,3}(\omega, T)$. Par ailleurs, alors que $X_{3,3}(\omega, T)$ obéit à la propriété de superposition temps-température, le module de $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ ne vérifie pas cette propriété.

Rappelons les deux principales propriétés vérifiées par nos mesures de $X_{3,3}(\omega, T)$ réalisées entre $T = 194.0K$ et $T = 225.2K$ et reportées dans le chapitre 3 :

- $\max_{\omega}(|X_{3,3}(\omega, T)|)$ augmente environ d'un facteur 1.5.
- pour $f/f_{\alpha} > 0.05$, il est possible de ramener le module et la phase de $X_{3,3}(\omega, T)$ à des courbes maîtresses ne dépendant que de f/f_{α} i.e. $X_{3,3}(\omega, T)$ vérifie la propriété de superposition temps-température (TTS). De plus, $X_{3,3}(\omega, T)$ atteint sa valeur maximale en $f \simeq 0.21f_{\alpha}$.

Ces caractéristiques de $X_{3,3}(\omega, T)$ vont être comparées à celles de $X_{3,3;EH}(\omega, T)$.

L'analyse des figures 4.3 à 4.6 permet de mettre en évidence cinq traits caractéristiques des dépendances en fréquence et en température des réponses non linéaires induites par l'élévation de température $\delta T_2(t)$. Notons que ces cinq traits caractéristiques sont communs aux valeurs de $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ calculées en négligeant l'amortissement ou en le prenant en compte.

1. Pour une valeur de f/f_{α} donnée, $|X_{3,3;EH}|$ augmente avec la température. Ce comportement est l'inverse de celui observé pour $X_{3,3}(\omega, T)$. De plus, alors qu'en $20K$, $X_{3,3}(\omega, T)$ augmente seulement d'un facteur 1.5, $|X_{3,3;EH}|$ diminue de plusieurs ordres de grandeur.

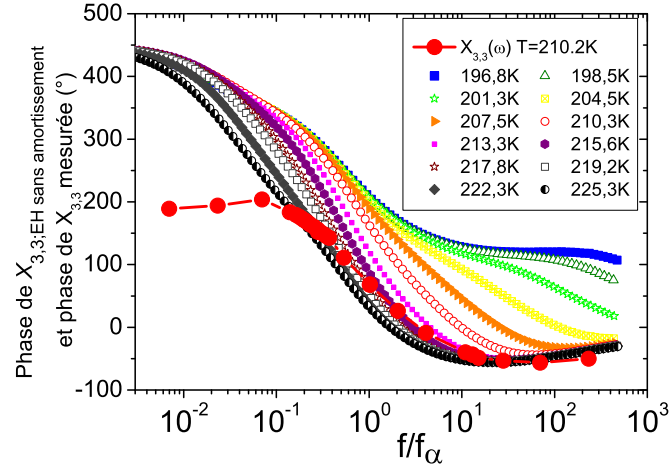


FIGURE 4.4 – **Comparaison entre $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurée et $X_{3,3,EH}(\omega, T)$ calculée en négligeant l'amortissement.** Cette figure représente la dépendance en fréquence de la phase de $X_{3,3,EH}(\omega, T)$ à 12 températures différentes. Les modules correspondants ont été présentés sur la figure 4.3. Les ronds rouges représentent les mesures réalisées à $T = 210.2K$. Tandis que $X_{3,3}(\omega, T)$ obéit à la propriété de superposition temps-température, la phase de $X_{3,3,EH}(\omega, T)$ ne vérifie pas cette propriété.

2. Tandis que $X_{3,3}(\omega, T)$ obéit à la propriété de superposition temps-température, le module et la phase de $X_{3,3,EH}(\omega, T)$ ne vérifient pas cette propriété. En effet, $|X_{3,3,EH}|$ atteint sa valeur maximale à $f \gg f_\alpha$ pour $T < 218K$ et à $f \simeq f_\alpha$ pour $T \geq 218K$. Nous déduisons de ces deux premières caractéristiques que les dépendances en fréquence et en température de $X_{3,3,EH}(\omega, T)$ sont très différentes de celle de $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurée.
3. $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurée atteint sa valeur maximale en $f \simeq 0.21f_\alpha$. Or en ce point $X_{3,3,EH}(\omega, T)$ calculée est toujours négligeable par rapport à la valeur de $X_{3,3}(\omega)$ mesurée à $T = 210.2K$ (confère figures 4.3 et 4.5). Une observation similaire peut-être faite pour les données mesurées à $T > 210.2K$. Plus précisément, en $f \simeq 0.21f_\alpha$, $X_{3,3,EH}(\omega, T)$ représente moins de 1.5% du signal mesuré pour $T \leq 217.8K$ et 5% du signal mesuré à la température la plus haute i.e. à $T = 225.2K$. Or, l'erreur sur $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurée était de l'ordre de 5% lors de la première série de mesure. De ce fait, il n'est pas nécessaire de soustraire $X_{3,3,EH}(\omega, T)$ au signal mesuré pour étudier la dépendance en température du maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$ i.e. du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} .
4. Pour $f \gg f_\alpha$, $X_{3,3,EH}(\omega, T)$ décroît en $f^{-1.15}$. Cette décroissance est plus rapide que celle de $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurée. Celà implique que $X_{3,3,EH}(\omega, T)$ est négligeable dans la limite $f \gg f_\alpha$.
5. Pour $T \leq 202 - 204K$, $X_{3,3,EH}(\omega, T)$ est négligeable quelque soit f . Celà signifie que, dans la gamme de température comprise entre $194K$ et $204K$, les données présentées dans le chapitre 3 sont exemptes de toute contribution due à l'échauffement

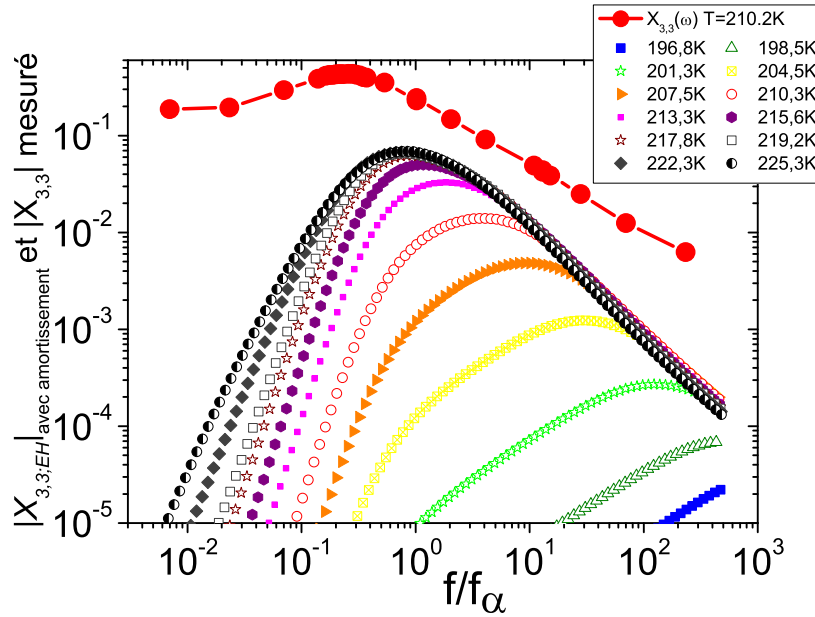


FIGURE 4.5 – *Comparaison entre $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurée et $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ calculée en prenant en compte l'amortissement.* $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ a été calculée à 12 températures différentes réparties sur l'ensemble de la gamme de température dans laquelle les mesures de $X_{3,3}(\omega, T)$ ont été effectuées. Les ronds rouges représentent les mesures réalisées à $T = 210,2K$. Les valeurs de $|X_{3,3;EH}(\omega, T)|$ présentées dans cette figure sont inférieures à celle représentées sur la figure 4.3 car ces dernières ont été multipliées par le facteur d'amortissement $R(\omega\tau)$ dont le module est inférieur à 1. Nous observons que la valeur maximale de $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ augmente avec la température. Ce comportement est l'inverse de celui observé pour $X_{3,3}(\omega, T)$. Par ailleurs, alors que $X_{3,3}(\omega, T)$ obéit à la propriété de superposition temps-température, le module de $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ ne vérifie pas cette propriété.

homogène.

Conclusion Les caractéristiques principales de la susceptibilité diélectrique non linéaire adimensionnée $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ diffèrent fortement de celles de $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurée. $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ représente une contribution supplémentaire au signal non linéaire mesuré mais cette contribution est négligeable quelque soit la fréquence considérée à $T < 204K$ et autour du maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$ à $T > 204K$.

4.2.3 Discussion

Cette section est divisée en deux parties. Dans la première partie, les résultats obtenus dans la section précédente sont discutés. La présence d'un effet d'amortissement lié au temps de relaxation fini des dipôles sera mise en évidence. Dans la seconde partie,

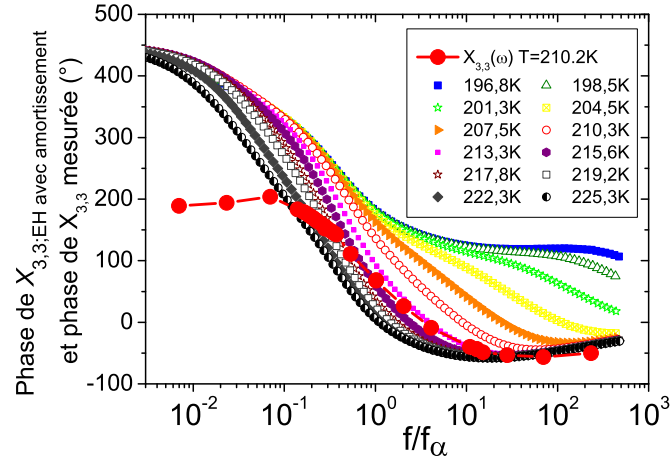


FIGURE 4.6 – **Comparaison entre $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurée et $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ calculée en prenant en compte l'amortissement.** Cette figure représente la dépendance en fréquence de la phase de $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ à 12 températures différentes. Les modules correspondants ont été présentés sur la figure 4.4. Les ronds rouges représentent les mesures réalisées à $T = 210.2K$. Tandis que $X_{3,3}(\omega, T)$ obéit à la propriété de superposition temps-température, la phase de $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ ne vérifie pas cette propriété.

nous évaluerons l'impact de la contribution due à l'échauffement homogène du liquide surfondu sur nos mesures de $X_{3,1}(\omega, T)$.

4.2.3.1 Mise en évidence de l'amortissement

La susceptibilité diélectrique non linéaire mesurée $X_{3,3}(\omega, T)$ s'écrit $X_{3,3} = X_{3,3;EH} + X_{3,3;physique}$ où $X_{3,3;physique}$ résulte de la combinaison de $X_{3,3;trivial}$ et de $X_{3,3;singulier}$. $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ est due à l'échauffement homogène du glycérol surfondu, $X_{3,3;trivial}$ provient de la saturation de la polarisation des dipôles tandis que $X_{3,3;singulier}$ est le signal physique que nous recherchons. En effet, $X_{3,3;singulier}$ est reliée au nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} [1]. Dans le chapitre 3, l'impact de $X_{3,3;trivial}$ sur nos mesures de $X_{3,3}(\omega, T)$ a été discuté. Nous avons vu que $X_{3,3;trivial}$ est négligeable à partir de $f/f_\alpha \approx 1$. Dans la section précédente, nous avons vu que $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ est négligeable quelque soit la fréquence considérée à $T < 204K$ et autour du maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$ à $T > 204K$. Nous pouvons donc nous demander si les écarts à la propriété de superposition temps-température (TTS) visibles à hautes fréquences à $T > 204K$ et discutés dans le chapitre 3 sont dus à la présence de $X_{3,3;EH}(\omega, T)$. Si c'est le cas, soustraire $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ à nos mesures de $X_{3,3}(\omega, T)$ devrait permettre d'obtenir des courbes qui vérifient parfaitement la propriété TTS.

Nous posons :

$$X^\#(\omega, T) = X_{3,3}(\omega, T) - X_{3,3;EH}(\omega, T). \quad (4.19)$$

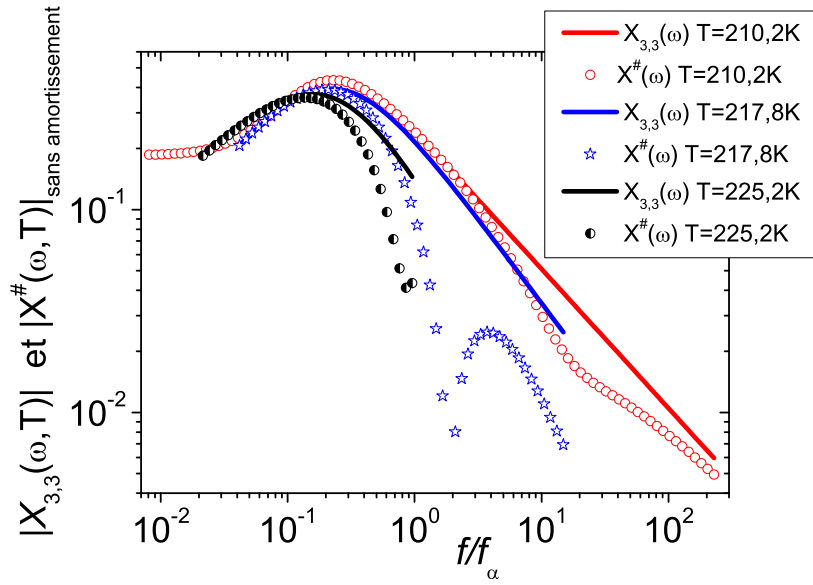


FIGURE 4.7 – **Mise en évidence de l'amortissement.** Les lignes continues symbolisent les valeurs de $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurées à trois températures différentes. A ces températures, la contribution due à $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ est négligeable seulement autour du maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$. C'est pourquoi nous avons soustrait cette contribution au signal non linéaire mesuré. Nous notons $X^\#(\omega, T) = X_{3,3}(\omega, T) - X_{3,3;EH}(\omega, T)$. $X^\#(\omega, T)$ est représentée par des symboles. Les courbes de $X^\#(\omega, T)$ obtenues présentent des creux et des bosses. De plus, contrairement à ce qui est attendu, elles ne vérifient pas du tout la propriété de superposition temps-température. Cela est dû au fait que nous avons surestimé la contribution due à $X_{3,3;EH}(\omega, T)$. En effet, nous n'avons pas pris en compte l'amortissement dû au temps de relaxation fini des dipôles.

Nous effectuons cette soustraction complexe aux trois températures supérieures à $T = 204K$ étudiées lors de la première série de mesure : $T = 210.2K$, $T = 217.8K$ et $T = 225.2K$. Sur les figure 4.7 à 4.10, les données mesurées sont symbolisées par des lignes continues tandis que $X^\#(\omega, T)$ est représentée par des symboles. Les figures 4.7 et 4.8 présentent les résultats obtenus en négligeant l'amortissement. $X^\#(\omega, T)$ calculée en prenant en compte l'amortissement est représentée sur les figures 4.9 et 4.10.

Sans amortissement Les courbes de $X^\#(\omega, T)$ obtenues en négligeant l'amortissement diffèrent fortement des données mesurées. En effet, ces courbes présentent des creux et des bosses. Sur la figure 4.7, nous observons que le module de $X^\#(\omega, T)$ à $T = 210.2K$ présente un creux autour de $f/f_\alpha \simeq 20$. A $T = 217.8K$ et à $T = 225.2K$, $|X^\#(\omega, T)|$ a un creux encore plus prononcé respectivement en $f/f_\alpha \simeq 2$ et en $f/f_\alpha \simeq 0.8$. En ces points, $|X_{3,3;EH}(\omega, T)|$ est proche de $|X_{3,3}(\omega, T)|$. De ce fait, la valeur de $|X^\#(\omega, T)|$ dépend de l'écart entre les phases de $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ et de $X_{3,3}(\omega, T)$. A $T = 217.8K$ le creux s'accompagne d'une variation brutalement d'environ 180° de la phase de $X^\#(\omega, T)$. Ce qui signifie que $|X^\#(\omega, T)|$ s'annule ! A $T = 210.2K$ et $T = 225.2K$, les creux de $|X^\#(\omega, T)|$ sont moins prononcés : $X^\#(\omega, T)$ ne s'annule pas et sa phase varie moins brutalement.

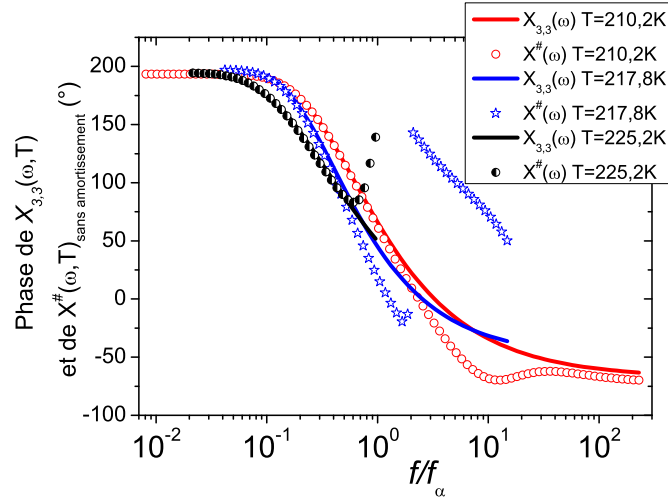


FIGURE 4.8 – **Mise en évidence de l’amortissement.** Les lignes continues symbolisent les valeurs des phases de $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurées à trois températures différentes. Les modules correspondants ont été présentés sur la figure 4.7. Sur cette figure, la phase de $X^\#(\omega, T)$ est représentée par des symboles. Contrairement à ce qui est attendu, les trois courbes obtenues ne vérifient pas la propriété de superposition temps-température. De plus, à $T = 217.8K$, la phase de $X^\#(\omega, T)$ varie brutalement de 180° en $f/f_\alpha = 2$. Cela signifie qu’en ce point $|X^\#(\omega, T)|$ s’annule ! Ce résultat prouve que $X_{3,3,EH}(\omega, T)$ calculé sans prendre en compte le facteur d’amortissement est surestimé.

Nous en concluons que soustraire $X_{3,3,EH}(\omega, T)$ calculé en négligeant l’amortissement à nos mesures de $X_{3,3}(\omega, T)$ ne permet pas d’obtenir des courbes vérifiant la propriété de superposition temps-température. Cela est dû au fait que $X_{3,3,EH}(\omega, T)$ est surestimé. Il faut donc prendre en compte l’effet d’amortissement lié au temps de relaxation fini des dipôles.

Avec amortissement Les courbes de $X^\#(\omega, T)$ obtenues en prenant en compte l’amortissement sont présentées sur les figures 4.9 et 4.10. Ces courbes diffèrent moins des données mesurées que celles présentées dans les figures 4.7 et 4.8. Plus précisément, l’exposant décrivant la décroissance en loi de puissance visible à $f/f_\alpha > 0.3$ est 5% plus grand pour $X^\#(\omega, T)$ que pour $X_{3,3}(\omega, T)$ à $T = 217.8K$ et $T = 225.2K$ tandis qu’il n’est pas modifié à $T = 210.2K$. L’erreur sur cet exposant étant de l’ordre de 5%, la contribution due à $X_{3,3,EH}(\omega, T)$ est négligeable pour l’étude de la dépendance en température de cet exposant. Le module de $X^\#(\omega, T)$ vérifie donc aussi bien la propriété de superposition temps-température que celui de $X_{3,3}(\omega, T)$. Cela est aussi vrai pour la phase de $X^\#(\omega, T)$. La valeur approchée du facteur d’amortissement $R(\omega\tau)$ calculée à la section 4.2.1.2 est donc raisonnable.

Conclusion La susceptibilité diélectrique non linéaire adimensionnée $X_{3,3,EH}(\omega, T)$ doit être calculée en tenant compte du facteur d’amortissement $R(\omega\tau)$. De plus, la va-

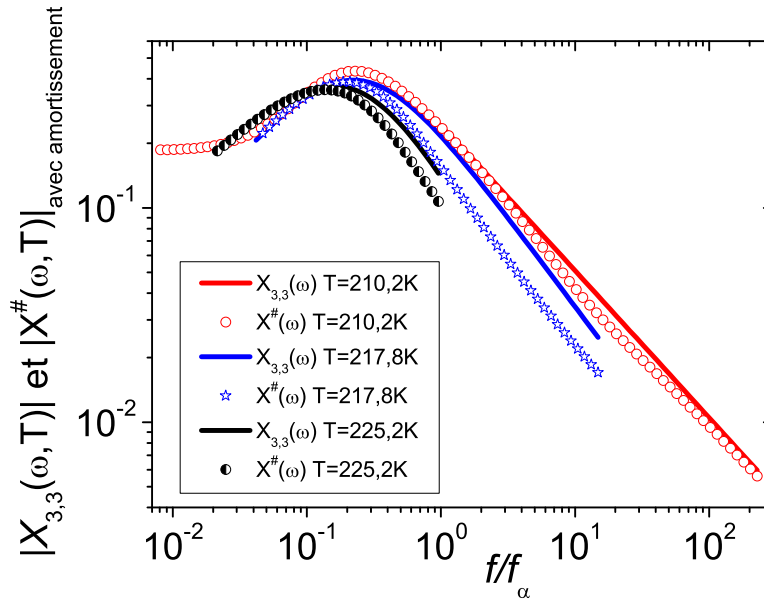


FIGURE 4.9 – **Amortissement bien estimé.** Les lignes continues symbolisent les valeurs de $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurées à trois températures différentes. A ces températures, la contribution due à $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ est négligeable seulement autour du maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$. C'est pourquoi nous avons soustrait cette contribution au signal non linéaire mesuré. Nous notons $X^\#(\omega, T) = X_{3,3}(\omega, T) - X_{3,3;EH}(\omega, T)$ où $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ est calculée en tenant compte de l'effet d'amortissement. $X^\#(\omega, T)$ est représenté par des symboles. Contrairement aux résultats présentés sur la figure 4.7, les courbes de $X^\#(\omega, T)$ obtenues ne présentent pas de creux ni de bosses. De plus, ces courbes vérifient assez bien la propriété de superposition temps-température. Nous pouvons en conclure que la contribution due à l'échauffement homogène est amortie par le temps de relaxation finie des dipôles. De plus, la valeur approchée du facteur d'amortissement $R(\omega\tau)$ calculée à la section 4.2.1.2 est raisonnable.

leur approche du facteur d'amortissement $R(\omega\tau)$ calculée à la section 4.2.1.2 semble raisonnable. Toutefois soustraire $X_{3,3;EH}(\omega, T)$ à nos mesures de $X_{3,3}(\omega, T)$ ne nous permet pas d'obtenir des courbes qui vérifient parfaitement la propriété de superposition temps-température (TTS). En particulier, l'exposant décrivant la décroissance en loi de puissance visible à $f/f_\alpha > 0.3$ varie un peu plus vite pour $X^\#(\omega, T)$ que pour $X_{3,3}(\omega, T)$. Cela montre que les écarts à la propriété TTS visibles à hautes fréquences à $T > 204K$ et discutés dans le chapitre 3 ne sont pas dus à la présence de $X_{3,3;EH}(\omega, T)$. Ils résultent du fait que dans la gamme de température étudiée le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} n'est pas très grand.

4.2.3.2 Impact de $X_{3,1;EH}(\omega, T)$ sur $X_{3,1}(\omega, T)$ mesurée

L'objectif de cette section est d'évaluer l'impact de la contribution due à l'échauffement homogène du liquide surfondu sur nos mesures de $X_{3,1}(\omega, T)$. D'après les équations

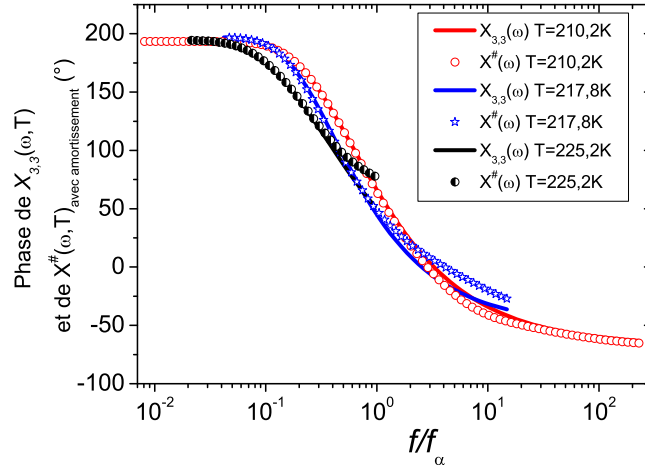


FIGURE 4.10 – **Amortissement bien estimé.** Les lignes continues symbolisent les valeurs de $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurées à trois températures différentes. Les modules correspondants ont été présentés sur la figure 4.9. Sur cette figure, la phase de $X^\#(\omega, T)$ est représentée par des symboles. Nous observons que la phase de $X^\#(\omega, T)$ vérifie aussi bien la propriété de superposition temps-température que celle de $X_{3,3}(\omega, T)$. La valeur approchée du facteur d'amortissement $R(\omega\tau)$ calculée à la section 4.2.1.2 est donc raisonnable.

4.5 et 4.6, nous avons $\chi_{3,1;EH} = \chi'_{3,1;EH} + i\chi''_{3,1;EH}$ avec :

$$\frac{3E_0^2}{4}\chi'_{3,1;EH} = \left(\delta T_0 + \frac{1}{2}\delta T_2 \cos(\phi_2)\right) \frac{\partial \chi'_1}{\partial T} + \frac{1}{2}\delta T_2 \sin(\phi_2) \frac{\partial \chi''_1}{\partial T} \quad (4.20)$$

et

$$\frac{3E_0^2}{4}\chi''_{3,1;EH} = \left(\delta T_0 - \frac{1}{2}\delta T_2 \cos(\phi_2)\right) \frac{\partial \chi''_1}{\partial T} + \frac{1}{2}\delta T_2 \sin(\phi_2) \frac{\partial \chi'_1}{\partial T} \quad (4.21)$$

où δT_0 est une constante indépendante de t et $\delta T_2(t)$ oscille à la pulsation 2ω . Le calcul de $\chi_{3,1;EH}(\omega, T)$ diffère donc de celui de $\chi_{3,3;EH}(\omega, T)$ car cette dernière ne dépend que de $\delta T_2(t)$.

Le calcul des termes en $\delta T_2(t)$ est similaire à celui de $\chi_{3,3;EH}(\omega, T)$. Ainsi, il apparaît nécessaire de prendre en compte l'amortissement dû au temps de relaxation fini des dipôles. Et la contribution des termes en $\delta T_2(t)$ de $X_{3,1;EH}(\omega, T)$ est négligeable autour du maximum de $X_{3,1}(\omega, T)$. Le calcul des termes en δT_0 est plus complexe. En effet, dans ce cas les électrodes ne peuvent pas être considérées comme des thermostats parfaits : elles ne vont pas absorber l'élévation de température due à δT_0 . Cela est dû à l'effet de peau : contrairement aux oscillations de température qui sont exponentiellement amorties à l'intérieur des électrodes métalliques des condensateurs ; δT_0 , qui est un échauffement continu, n'est pas amorti. Au contraire, les électrodes transmettent ce flux de chaleur à l'ensemble de la cellule de mesure. C'est pourquoi les termes en δT_0 dominent la réponse non linéaire induite par l'échauffement homogène. Il s'ensuit que $X_{3,1;EH}(\omega, T)$ n'est pas négligeable devant $X_{3,1}(\omega, T)$ mesurée.

Cependant, l'effet d'échauffement dû à $\delta T_0(t)$ s'établit lentement. Nos mesures montrent que le temps de diffusion thermique associé vaut environ $300s$. De ce fait, l'impact de δT_0 peut être évité en mesurant $X_{3,1}(\omega, T)$ sur une échelle de temps très inférieure à $300s$. De plus, nous avons vérifié qu'à une fréquence et une température donnée, la mesure de $X_{3,1}(\omega, T)$ sur des échelles de temps différentes donne le même résultat tant que ces dernières sont très inférieure à $300s$. Cela avait déjà été vérifié par Richert *et al* [45].

Conclusion *Nos mesures de $X_{3,1}(\omega, T)$ ont été réalisées sur des échelles de temps très inférieures au temps de diffusion thermique de δT_0 . Ainsi, la contribution due à $X_{3,1;EH}(\omega, T)$ est négligeable autour du maximum de $X_{3,1}(\omega, T)$.*

4.3 Comparaison au Box Model

Le Box Model est un modèle qui a été créé pour interpréter les résultats obtenus dans les expériences de spectroscopie diélectrique NHB (Non resonant Hole Burning) réalisées sur des liquides surfondus. Ces expériences ont été présentées dans la section 1.2.2.1. Soulignons qu'elles ont joué un rôle important dans la mise en place du concept d'hétérogénéités dynamiques. Dans cette section, nous allons adapter le Box Model afin de calculer la susceptibilité diélectrique non linéaire $\chi_{3,3}(\omega, T)$.

Dans le Box Model, chaque boîte est une entité dont la dynamique relaxe de manière indépendante. Le Box Model a permis de rendre compte de nombreux résultats de NHB. Remarquons cependant qu'aucune information concernant la taille des boîtes n'apparaît explicitement dans les équations du Box Model. En particulier, le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} n'intervient pas. C'est pourquoi les auteurs du Box Model soulignent que les boîtes ne correspondent pas forcément à de réelles régions de l'espace [42, 43]. Cependant, par souci de clarté, nous débuterons cette section en utilisant le volume \mathcal{V}_{dh} d'une boîte. De plus, nous appellerons chaque boîte de volume \mathcal{V}_{dh} « hétérogénéité dynamique ». Notons toutefois que \mathcal{V}_{dh} disparaît au cours du calcul et n'est pas présent dans les équations du modèle. Cela est en accord avec le fait que le Box Model est un modèle qui ne prend pas en compte l'extension spatiale des boîtes.

Cette section comporte trois parties. Dans la première partie, nous adaptons le Box Model afin de calculer la susceptibilité diélectrique non linéaire $\chi_{3,3}(\omega, T)$. Ensuite, nous comparons les résultats obtenus à nos mesures. Dans la dernière partie, nous essayons d'expliquer pourquoi le Box Model rend bien compte des expériences de NHB et assez mal des nôtres. Enfin, nous établissons un lien formel entre le Box Model et la prédiction théorique de Bouchaud et Biroli [1].

4.3.1 Présentation de notre version du Box Model

Dans le Box Model, chaque boîte, que nous appellerons hétérogénéité dynamique, est une entité indépendante dont la dynamique relaxe avec une échelle de temps τ_{dh} . Lorsque

une hétérogénéité dynamique est soumise à un fort champ électrique, le modèle postule que sa température augmente d'une quantité nommée δT_{dh} qui dépend de τ_{dh} . Chaque hétérogénéité dynamique voit donc sa température augmenter différemment par rapport à la température du bain de phonon qui croît elle-même de δT_{ph} . Lors des expériences de NHB, δT_{ph} est négligé car le champ électrique est appliqué durant un temps court. Pour nos mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$, nous avons au contraire appliqué un champ électrique durant un temps long. De ce fait, d'un point de vue thermique, nos mesures ont été réalisées en régime stationnaire ce qui signifie que δT_{ph} ne peut plus être négligé, à priori. C'est pourquoi dans la version du Box Model présentée dans cette section, nous avons pris en compte δT_{ph} . Cela implique que les quantités δT_{dh} sont couplées.

Cette section est divisée en deux parties. Dans la première partie nous établissons le système d'équations permettant de calculer l'échauffement δT_{dh} de chaque hétérogénéité dynamique ainsi que l'échauffement δT_{ph} du bain de phonons. Dans la seconde partie, nous expliquons comment déterminer la susceptibilité diélectrique non linéaire $\chi_{3,3;BM}(\omega, T)$ à partir de δT_{dh} et δT_{ph} .

4.3.1.1 Calcul de δT_{dh} et de δT_{ph}

Dans le cadre du Box Model, pour un liquide simple, les degrés de liberté lents i.e. les degrés de liberté pertinents pour l'étude de la transition vitreuse sont modélisés par un ensemble d'hétérogénéités dynamiques ayant une relaxation de type Debye [34, 45, 160, 161]. Chaque hétérogénéité dynamique est caractérisée par un temps de relaxation diélectrique τ_{dh} .

Deux échelles de temps Considérons une hétérogénéité dynamique typique dont le temps de relaxation diélectrique τ_{dh} est proche du temps de relaxation typique τ_α du système. Pour une température $T > T_g$, cette hétérogénéité dynamique est dans un état d'équilibre entre ses différentes configurations microscopiques, i.e. le temps passé dans chacune de ces configurations est proportionnel au poids de Boltzmann qui la caractérise. Nous pouvons distinguer deux échelles de temps. A temps court nous avons le temps microscopique τ_μ décrivant, dans chacune des configurations, les collisions de l'hétérogénéité dynamique avec son environnement. A temps long $\propto \tau_{dh}$, l'hétérogénéité dynamique va pouvoir passer d'une configuration à l'autre. Lorsqu'on soumet l'hétérogénéité dynamique à un fort champ électrique de la forme $E = E_0 \cos(\omega t)$, de l'énergie est dissipée. Cela entraîne une augmentation de la température T_{dh} de l'hétérogénéité dynamique.

Principale hypothèse Une des hypothèses les plus importantes du Box Model est le fait que T_{dh} s'équilibre lentement i.e. avec une constante de temps τ_{therm} de l'ordre de τ_{dh} . Remarquons que près de T_g , τ_{therm} et τ_{dh} deviennent macroscopiques puisque $\tau_\alpha(T_g) = 100s$. Contrairement à ce que l'analyse des expériences, dans lesquelles un liquide surfondu est soumis à un flux de chaleur périodique (voir, par exemple, [129, 158]) pourrait laisser penser, cette remarque n'est pas triviale. Ces expériences montrent que la

chaleur spécifique c_{tot} d'un liquide diminue de manière significative pour des fréquences de l'ordre de f_α . Cela signifie qu'une hétérogénéité dynamique équilibre son énergie interne sur une échelle de temps macroscopique $\tau_{dh} \simeq \tau_\alpha$. Mais cela n'implique pas que τ_{therm} lui-même soit macroscopique. En effet, τ_{therm} pourrait être de l'ordre de τ_μ .

Sous l'hypothèse $\tau_{therm} \approx \tau_{dh}$, chaque hétérogénéité dynamique a une température T_{dh} qui diffère notablement de celle du bain de phonons T_{ph} . En effet, l'énergie électrique dissipée s'accumule dans chaque hétérogénéité dynamique pendant un temps macroscopique avant d'être évacuée vers le bain de phonon. C'est pourquoi, T_{dh} augmente d'une quantité δT_{dh} par rapport à T_{ph} . Notons que T_{ph} augmente elle de δT_{ph} par rapport à la référence de température T de l'expérience, T étant la température des électrodes (se reporter aux références 37 et 38 de [156] pour plus de détails). Comme l'illustre la figure 4.11, à l'équilibre $T_{dh} = T + \delta T_{dh} + \delta T_{ph}$ et $T_{ph} = T + \delta T_{ph}$.

Equation de la chaleur A l'équilibre, l'équation de la chaleur pour une hétérogénéité dynamique donnée s'écrit :

$$c_{dh} \mathcal{V}_{dh} \frac{\partial (\delta T_{ph}(t) + \delta T_{dh}(t))}{\partial t} + \mathcal{K}_{dh-ph} \delta T_{dh}(t) = \rho_{dh}(t) \mathcal{V}_{dh} \quad (4.22)$$

où :

- c_{dh} est la chaleur spécifique volumique de l'hétérogénéité dynamique considérée. Dans la suite, c_{dh} sera considéré comme une constante indépendante de τ_{dh} [45, 157, 160].
- \mathcal{V}_{dh} est le volume de l'hétérogénéité dynamique considérée. Nous verrons que cette quantité disparaît au fil du calcul.
- \mathcal{K}_{dh-ph} est la conductivité thermique entre l'hétérogénéité dynamique considérée et le bain de phonon.
- $\rho_{dh}(t)$ est la densité volumique de l'énergie dissipée par l'hétérogénéité dynamique considérée [155, 157] :

$$\begin{aligned} \rho_{dh}(t) &= \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi_{1,dh}'' \omega E_0^2 (1 + \cos(2\omega t - \phi)) \\ \text{avec } \phi &= -\pi + 2 \arctan(\omega \tau_{dh}) \text{ et } \chi_{1,dh}'' = \Delta \chi_1 \frac{\omega \tau_{dh}}{1 + (\omega \tau_{dh})^2}, \end{aligned} \quad (4.23)$$

$\rho_{dh}(t)$ contient deux termes. Le premier est une constante indépendante de t tandis que le deuxième oscille à la pulsation 2ω . Remarquons que cette équation est valable en régime stationnaire seulement. Le régime transitoire ne sera pas étudié car nos mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ ont été effectuées dans le régime stationnaire (confère annexe B de [156]).

Notons que le temps thermique s'écrit $\tau_{therm} = c_{dh} \mathcal{V}_{dh} / \mathcal{K}_{dh-ph}$. Dans la suite, nous prendrons $\tau_{therm} = \tau_{dh}$ conformément aux résultats de [45, 160] (voir cependant [162]).

L'équation 4.22 peut être exactement résolue en négligeant δT_{ph} ou en le prenant en compte.

Premier cas : δT_{ph} négligeable L'équation 4.22 se résoud facilement. $\delta T_{dh}(t)$ s'écrit alors comme la somme de deux termes : $\delta T_{dh}(t) = \delta T_{0,dh} + \delta T_{2,dh}(t)$. Avec :

$$\delta T_{0,dh} = \frac{\epsilon_0 \Delta \chi_1 E_0^2}{2c_{dh}} \frac{(\omega \tau_{dh})^2}{1 + (\omega \tau_{dh})^2} \quad (4.24)$$

et

$$\delta T_{2,dh}(t) = \delta T_{0,dh} \frac{\cos(2\omega t - \phi_{2,dh})}{\sqrt{1 + (2\omega \tau_{dh})^2}}, \quad (4.25)$$

où $\phi_{2,dh} = \phi + \arctan(2\omega \tau_{dh})$. Notons que l'expression du terme constant $\delta T_{0,dh}$ est en accord avec les résultats de [45, 160] et que $\delta T_{2,dh}(t)$ oscille à la pulsation 2ω .

Second cas : δT_{ph} non négligeable Rappelons que l'échauffement des phonons ne dépend pas des coordonnées x, y parallèles à la surface des électrodes mais seulement de la coordonnée z perpendiculaire à la surface des électrodes (voir section 4.1). Considérons une hétérogénéité dynamique située à la distance z d'une électrode. Le flux de chaleur provenant de cette hétérogénéité dynamique va se propager vers les électrodes ce qui va induire un gradient de température. La température des phonons va donc augmenter de $\delta\theta(z, t)$, confère section 4.2.1.1. Or, les hétérogénéités dynamiques ayant des valeurs de τ_{dh} proches sont distribuées de manière homogène dans l'épaisseur de l'échantillon. De ce fait, dans l'équation 4.22, δT_{ph} peut être remplacé par $\langle \delta\theta(z, t) \rangle_z$ qui est la moyenne spatiale de $\delta\theta(z, t)$. Dans la suite, nous verrons que cette approximation est amplement justifiée.

Dans la section 4.2.1.1, l'équation de la chaleur de $\delta\theta(z, t)$ a été résolue. Il est donc aisé de calculer δT_{ph} . Nous obtenons :

$$\delta T_{0,ph} = \frac{\rho_0 e^2}{12\kappa_{th}} \quad (4.26)$$

$$\delta T_{2,ph}(t) = \delta T_{0,ph} \frac{\cos(2\omega t - \phi_{2,ph})}{\sqrt{1 + (2\omega \tau_e)^2}}, \quad (4.27)$$

avec $\rho_0 \sim E_0^2$ tel que $\rho_{ph}(t) = \rho_0(1 + \cos(2\omega t - \phi_{ph}))$, $\phi_{2,ph} = \phi_{ph} + \arctan(2\omega \tau_e)$ et $\tau_e = c_{ph}e^2/(\kappa_{th}\pi^2)$. c_{ph} est la chaleur spécifique et κ_{th} est la conductance thermique. τ_e est le temps caractéristique de diffusion de la chaleur dans l'échantillon d'épaisseur e . Soulignons que pour $e = 20 - 40\mu m$, $\tau_e < 1ms$. τ_e est donc inférieur au temps de mesure de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ de plusieurs ordres de grandeurs. Cela justifie de prendre en compte l'échauffement du bain de phonons et de ne considérer que le régime stationnaire de $\delta T_{2,ph}(t)$.

De l'équation 4.27, nous déduisons que δT_{ph} obéit à l'équation suivante :

$$c_{ph}V \frac{\partial(\delta T_{ph}(t))}{\partial t} + \mathcal{K}_{ph-th} \delta T_{ph}(t) = \rho_{ph}(t)V, \quad (4.28)$$

où V est le volume total de l'échantillon et \mathcal{K}_{ph-th} est la conductance thermique effective. \mathcal{K}_{ph-th} doit être égale à $\kappa_{th}\pi^2 S/e$ avec S la surface des électrodes, pour que la solution

de l'équation 4.28 soit donnée par l'expression 4.27 (à un facteur numérique très proche de 1 près).

Jusqu'à présent, nos calculs ont été menés en ne considérant qu'une seule hétérogénéité dynamique. Il faut maintenant les étendre à l'ensemble des hétérogénéités dynamiques présentes dans le liquide surfondu. Rappelons que chaque hétérogénéité dynamique est caractérisée par son temps de relaxation τ_{dh} . La distribution \mathcal{G} des τ_{dh} que nous utilisons est nommée *GGE*, confère [163] et annexe A de [156]. Elle est obtenue en écrivant la partie réelle χ'_1 et la partie imaginaire χ''_1 de la susceptibilité diélectrique linéaire comme résultant de la somme des contributions d'hétérogénéités dynamiques indépendantes :

$$\begin{aligned} \frac{\chi'_1(\omega) - \chi'_1(\infty)}{\Delta\chi_1} &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{G}(\ln(\tau_{dh})) \times \frac{1}{1 + (\omega\tau_{dh})^2} \times d\ln(\tau_{dh}) \\ \frac{\chi''_1(\omega)}{\Delta\chi_1} &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{G}(\ln(\tau_{dh})) \times \frac{\omega\tau_{dh}}{1 + (\omega\tau_{dh})^2} \times d\ln(\tau_{dh}), \end{aligned} \quad (4.29)$$

avec $\Delta\chi_1 = \chi_1(\omega = 0) - \chi_1(\omega = \infty)$.

Nous pouvons maintenant écrire, dans l'équation 4.28, $\rho_{ph}(t)V$ comme la somme des puissances injectées par chaque hétérogénéité dynamique dans le bain de phonons. Comme l'illustre la figure 4.11, la contribution d'une hétérogénéité dynamique s'écrit $\mathcal{K}_{dh-ph}\delta T_{dh}$. Pour un échantillon de volume V , le nombre d'hétérogénéités dynamiques appartenant à la classe k i.e. ayant un temps de relaxation compris dans l'intervalle $[\tau_{dh}; \tau_{dh} + d\tau_{dh}]$ est donné par $(V/\mathcal{V}_{dh})\mathcal{G}(\ln(\tau_{dh}))d\ln(\tau_{dh})$. De ce fait, l'équation 4.28 se réécrit :

$$c_{ph}V \frac{\partial(\delta T_{ph}(t))}{\partial t} + \mathcal{K}_{ph-th}\delta T_{ph}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{V}{\mathcal{V}_{dh}} \times \mathcal{K}_{dh-ph}\delta T_{dh}(t) \times \mathcal{G}(\ln(\tau_{dh}))d\ln(\tau_{dh}). \quad (4.30)$$

Comme chaque classe d'hétérogénéité dynamique obéit à l'équation 4.22, nous obtenons un système d'équations couplées.

Nous allons résoudre ce système. Considérons \mathcal{M} valeurs de τ_{dh} distribuées de manière logarithmique sur un intervalle de τ pertinent à la température T considérée. Discrétisons la distribution $\mathcal{G}(\ln(\tau_{dh}))$ en \mathcal{M} valeurs discrètes : $\{\tau_{dh,k}, k = 1, \mathcal{M}\}$. Chaque valeur de τ_{dh} caractérise une classe d'hétérogénéité dynamique. Le poids de la classe numéro k est notée $w_k = \mathcal{G}(\ln(\tau_{dh,k}))d\ln(\tau_{dh,k})$. En considérant que pour chaque classe $\tau_{therm,k} = \tau_{dh,k}$, nous pouvons écrire à partir des équations 4.22 et 4.30 un système linéaire d'équations couplées :

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\delta T_{ph}(t) + \delta T_{dh,k}(t))}{\partial t} + \frac{\delta T_{dh}(t)}{\tau_{dh,k}} &= \frac{\rho_{dh,k}(t)}{c_{dh}} \\ \frac{\partial(\delta T_{ph}(t))}{\partial t} + \frac{\delta T_{ph}(t)}{\tau_e} &= \sum_{k=1}^{\mathcal{M}} w_k \frac{c_{dh}}{c_{ph}} \frac{\delta T_{dh,k}(t)}{\tau_{dh,k}}, \end{aligned} \quad (4.31)$$

où $\rho_{dh,k}(t)$ est obtenue en remplaçant τ_{dh} par $\tau_{dh,k}$ dans l'équation 4.23. Soulignons que dans l'équation 4.31, le volume \mathcal{V}_{dh} n'est pas présent. Cela vient du fait que dans l'équation 4.30 la quantité $\mathcal{K}_{dh-ph}/\mathcal{V}_{dh}$ a été remplacée par $c_{dh}/\tau_{dh,k}$. Ce système d'équation couplées peut être facilement résolu en inversant les matrices correspondantes.

Dans la section 4.2.1.1, nous avons montré que seul le terme $\delta T_{2,tot,k}(t)$ intervient dans le calcul du troisième harmonique de la polarisation P_3 . C'est pourquoi, dans la suite, nous allons nous concentrer sur ce terme. $\delta T_{2,tot,k}(t)$ s'écrit :

$$\delta T_{2,tot,k}(t) = \delta T_{2,dh,k}(t) + \delta T_{2,ph}(t) \equiv \delta T_{2,tot,k} \cos(2\omega t - \phi_{2,tot,k}). \quad (4.32)$$

Bien que $\delta T_{2,dh,k}(t)$ et $\delta T_{2,ph}(t)$ contribuent à P_3 , ces deux quantités ne jouent pas le même rôle. En effet, tandis que $\delta T_{2,dh,k}(t)$ est supposé décrire le signal provenant du caractère hétérogène de la dynamique du liquide surfondu, $\delta T_{2,ph}(t)$ modélise la contribution spurieuse due à l'échauffement des phonons. C'est ce que révèle l'étude du rôle joué par l'épaisseur e de l'échantillon dans les équations 4.25 et 4.27. Ces équations correspondent au cas simplifié où $\delta T_{2,dh,k}(t)$ et $\delta T_{2,ph}(t)$ sont indépendants l'un de l'autre. On trouve que $\delta T_{2,ph}(t) \rightarrow 0$ quand $e \rightarrow 0$ tandis que $\delta T_{2,dh,k}(t)$ ne dépend pas de e . De ce fait, dans le cas d'un échantillon idéal où e serait aussi petit qu'on le souhaite, nous mesurerions seulement le signal non linéaire induit par $\delta T_{2,dh}$. Comme nous l'avons vu dans la section 2.2.1, il est difficile de fabriquer des échantillons de moins de $10\mu m$ d'épaisseur. Dans la section 4.3.2.3, nous mettrons en évidence que $\delta T_{2,ph}(t)$ devient non négligeable pour $T \geq 217K$. Soulignons toutefois que dans les gammes de température et de fréquence étudiées dans ce chapitre, la contribution de $\delta T_{2,ph}(t)$ à P_3 ne sera jamais dominante. Cela signifie que l'approximation faite en écrivant $\delta T_{ph}(t) = \langle \delta\theta(z, t) \rangle_z$ a peu d'importance car elle concerne un petit effet.

4.3.1.2 Calcul de la réponse non linéaire

Nous allons maintenant établir le lien existant entre $\delta T_{2,tot,k}(t)$ et le troisième harmonique de la polarisation $P_{3,k}(t)$ pour classe d'hétérogénéité dynamique donnée. Comme nous l'avons déjà évoqué dans la section 4.2.1.1, la manière la plus simple d'estimer $P_{3,k}(t)$ est décrire $P_{3,k}(t) = (\partial P_{lin}(t)/\partial T)\delta T_{2,tot,k}(t)$. Remarquons cependant, cette formule donne seulement une limite supérieure de $P_{3,k}(t)$ car elle suppose que $\delta T_{2,tot,k}(t)$ induit instantanément une modification de la susceptibilité diélectrique linéaire. Or, cette hypothèse est fautive [157]. En effet, le temps de relaxation $\tau_{dh,k}$ de l'hétérogénéité dynamique considérée doit amortir l'effet induit par l'échauffement sur $P_{3,k}$, au moins dans la limite $\omega\tau_{dh,k} \geq 1$.

Le calcul de $P_{3,k}$ passe donc par la résolution de l'équation de Debye suivante, avec $P_{dh,k}(t)$ la polarisation de l'hétérogénéité dynamique considérée :

$$\tau_{dh,k} \frac{\partial P_{dh,k}(t)}{\partial t} + P_{dh,k}(t) = \epsilon_0 \Delta\chi_1 E_0 \cos(\omega t) \quad (4.33)$$

Dans cette équation, il faut prendre en compte la modulation de la température par $\delta T_{2,tot,k}(t)$. Remarquons que $\delta T_{2,tot,k}(t)$ impacte surtout l'évolution temporelle de la valeur de $\tau_{dh,k}(t)$. Cela est lié au fait que la viscosité $\eta \propto \tau_{dh,k}(t)$ est très sensible aux

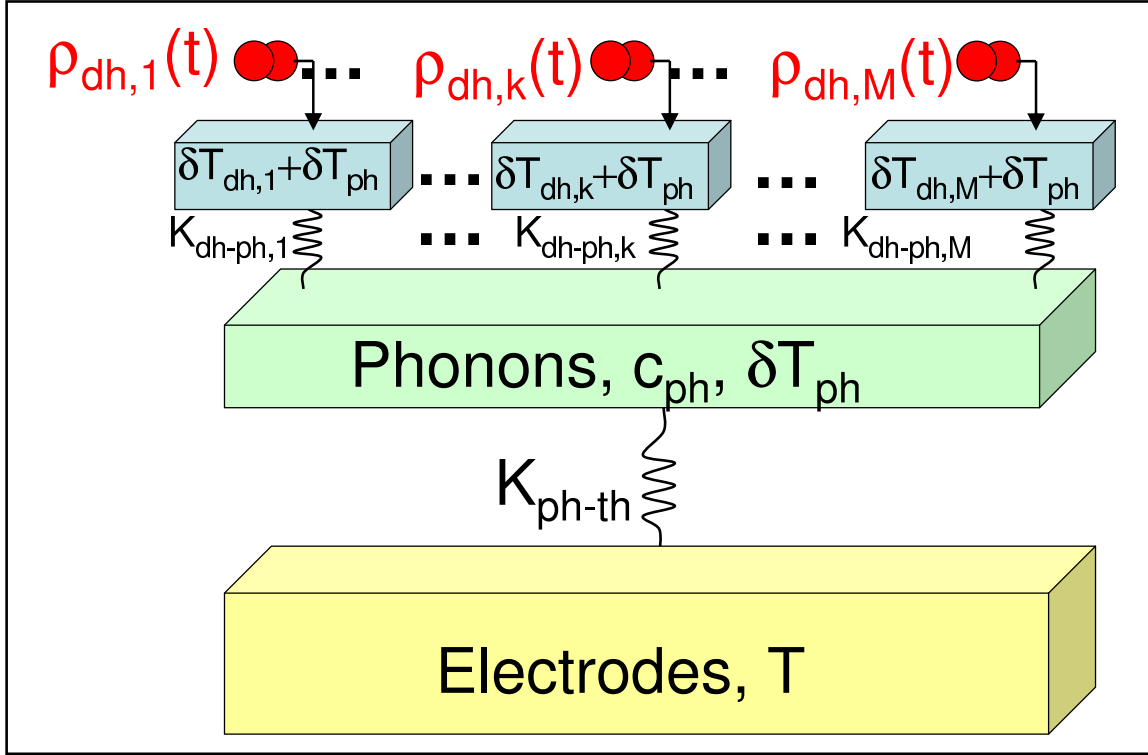


FIGURE 4.11 – **Schéma du Box Model.** Chaque hétérogénéité dynamique k peut être vue comme une boîte indépendante i.e. une entité dont la relaxation caractérisée par l'échelle de temps $\tau_{dh,k}$ ne dépend pas de son environnement. Un échantillon de volume V contient $w_k V / V_{dh}$ hétérogénéités dynamiques. Chaque hétérogénéité dynamique est soumise à un fort champ électrique $E = E_0 \cos(\omega t)$. Cela polarise ses dipôles, ce qui induit une dissipation d'énergie électrique dont la densité volumique s'écrit $\rho_{dh,k}(t)$. Chaque hétérogénéité dynamique s'échauffe alors d'une quantité $\delta T_{dh,k}(t) + \delta T_{ph}(t)$ par rapport à la température T des électrodes qui jouent le rôle de réservoirs. $K_{dh-ph,k}$ représente la conductance thermique entre l'hétérogénéité dynamique k et le bain de phonon. Sa valeur est très petite car $\tau_{therm,k} \propto 1/K_{dh-ph,k}$ est supposé être égal au temps de relaxation diélectrique $\tau_{dh,k}$ de l'hétérogénéité dynamique considérée. K_{ph-th} représente la conductance thermique, moyennée sur l'espace, entre le liquide et les électrodes.

variations de température. Notons que comme la variation relative de $\tau_{dh,k}(t)$ en fonction de T est plus importante que celle de $\Delta\chi_1$, cette dernière est négligée dans la suite du texte.

$\tau_{dh,k}(t)$ est donné par :

$$\tau_{dh,k}(t) = \tau_{lin,k} + \left(\frac{\partial \tau_{lin,k}}{\partial T} \right) \delta T_{0,tot,k} + \left(\frac{\partial \tau_{lin,k}}{\partial T} \right) \delta T_{2,tot,k}(t), \quad (4.34)$$

où $\tau_{lin,k}$ est la valeur de $\tau_{dh,k}$ à champ nul. Notons que cette équation suppose que $\delta T_{2,tot,k}(t)$ induit instantanément une modification de $\tau_{lin,k}$. De ce fait, $\delta \tau_{2,k}(t)$, qui est égal à $\left(\frac{\partial \tau_{lin,k}}{\partial T} \right) \delta T_{2,tot,k}(t)$ et qui décrit l'amplitude de la modulation à 2ω de $\tau_{dh,k}(t)$ due à $\delta T_{2,tot,k}(t)$, est légèrement surestimé.

L'expression 4.34 est insérée dans l'équation 4.33 et nous posons :

$$P_{dh,k}(t) = P_{lin,k} \cos(\omega t - \Psi_{lin,k}) + \delta P_{1,k} \cos(\omega t - \Psi_{1,k}) + P_{3,k} \cos(3\omega t - \Psi_{3,k}) + \dots \quad (4.35)$$

$P_{lin,k}, \Psi_{lin,k}, \delta P_{1,k}, \Psi_{1,k}, P_{3,k}, \Psi_{3,k}$ sont des quantités à déterminer. Pour les valeurs de $E = E_0 \cos(\omega t)$ utilisées lors de nos mesures de $X_{3,3}(\omega, T)$, $P_{lin,k} \propto E_0$ est plus grand que $\delta P_{1,k} \propto E_0^3$ et que $P_{3,k} \propto E_0^3$. Dans la suite, nous allons donner les résultats obtenus pour $P_{3,k}$ et $\Psi_{3,k}$ seulement. Ils découlent de l'identification des termes ayant la même puissance de E_0 et qui oscillent à la même fréquence dans les équations 4.33 et 4.35. Nous avons :

$$\begin{aligned} P_{3,k} &= \frac{\epsilon_0 \Delta\chi_1 E_0}{2} \frac{\delta \tau_{2,k}}{\tau_{lin,k}} \frac{\omega \tau_{lin,k}}{\sqrt{1 + (\omega \tau_{lin,k})^2} \sqrt{1 + (3\omega \tau_{lin,k})^2}} \\ \Psi_{3,k} &= \phi_{2,tot,k} + \arctan(\omega \tau_{lin,k}) + \arctan(3\omega \tau_{lin,k}) + \frac{\pi}{2}, \end{aligned} \quad (4.36)$$

Remarquons qu'étant donné que $\delta \tau_{2,tot,k} \propto E_0^2$ (confère équations 4.25 et 4.27), $P_{3,k} \propto E_0^3$ comme il se doit.

Conclusion La résolution du système d'équations couplées décrit à l'équation 4.31 permet de déterminer $\delta T_{2,tot,k}(t)$. Via l'équation 4.36, nous pouvons ensuite calculer le troisième harmonique $P_{3,k}$ de chaque classe d'hétérogénéité dynamique. La somme des $P_{3,k}$ permet d'obtenir le troisième harmonique $P_3(t)$ de la polarisation du liquide surfondu dans son ensemble :

$$P_3(t) = \sum_{k=1}^{\mathcal{M}} P_{3,k}(t) w_k \quad (4.37)$$

où w_k est le poids de la classe k . Lorsqu'on connaît $P_3(t)$, la susceptibilité diélectrique non linéaire $\chi_{3,3;BM}(\omega, T)$ peut être déterminée car :

$$\frac{P_3(t)}{\epsilon_0} = \frac{E_0^3}{4} \chi'_{3,3;BM} \cos(3\omega t) + \frac{E_0^3}{4} \chi''_{3,3;BM} \sin(3\omega t) \quad (4.38)$$

avec $\chi_{3,3;BM} = \chi'_{3,3;BM} - i\chi''_{3,3;BM}$ et $\Gamma_{3,3;BM} = \arctan(-\chi''_{3,3;BM}/\chi'_{3,3;BM})$. Notons que $\chi'_{3,3;BM}$ et $\chi''_{3,3;BM}$ ne dépendent pas de $E = E_0 \cos(\omega t)$. Enfin, nous calculons via une équation analogue à la formule 4.1 la susceptibilité diélectrique non linéaire adimensionnée $X_{3,3;BM}(\omega, T)$.

4.3.2 Résultats

Cette section est découpée en trois parties. Dans la première partie, nous explicitons les conditions de simulation. Ensuite, nous comparons la susceptibilité diélectrique non linéaire adimensionnée $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ aux mesures réalisées lors de la première série de mesures. Enfin, nous montrons que la contribution du bain de phonons au troisième harmonique de la polarisation $P_3(t)$ (calculé via l'équation 4.37) est non négligeable seulement dans une gamme de température et de fréquence bien définie.

4.3.2.1 Conditions de simulation

Afin de comparer $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ calculée à $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurée, nous avons calculé $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ à six températures proches des six températures étudiées expérimentalement. Les températures auxquelles $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ a été calculée diffèrent légèrement des températures auxquelles les mesures de $X_{3,3}(\omega, T)$ ont été réalisées afin que les fréquences de relaxation f_α soient rigoureusement identiques, ce qui est le plus important. Le fait que la dépendance en température de f_α issue de nos mesures diffère légèrement de celle utilisée pour nos calculs provient de la paramétrisation de la distribution des temps de relaxation $\mathcal{G}(\ln(\tau_{dh}))$ (confère annexe A de [156]).

Pour chaque température T , la distribution $\mathcal{G}(\ln(\tau_{dh}))$ a été découpée en $\mathcal{M} = 133$ classes d'hétérogénéités dynamiques logarithmiquement espacées sur l'ensemble des valeurs de τ_{dh} . Ces 133 classes permettent de calculer $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ avec une précision meilleure que 1%. Conformément aux résultats de [160], nous avons pris : $c_{ph} = 1.34 \times 10^6 J/(Km^3)$ et $c_{dh} = 1.25 \times 10^6 J/(Km^3)$. De plus, d'après [129, 158], nous avons $\kappa_{ph} = 0.3W/(Km)$.

Afin de comparer $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ à nos mesures réalisées avec un pont de mesure à deux échantillons, nous avons dans un premier temps calculé $P_3(t)$ indépendamment pour les deux échantillons. Dans un second temps, nous avons pris en compte les soustractions qui s'opèrent dans le pont de mesure (voir section 4.2.2.2). Soulignons que ces soustractions n'annulent pas la réponse non linéaire provenant de $\delta T_{2,dh,k}(t)$ mais suppriment une partie du signal induit par $\delta T_{2,ph}(t)$. Cela provient du fait que $\delta T_{2,dh,k}(t)$ est indépendant de l'épaisseur e des échantillons contrairement à $\delta T_{2,ph}(t)$ (confère équations 4.25 et 4.27). De ce fait, tant que $2\omega\tau_e \ll 1$, $\delta T_{2,ph}(t) \propto E_0^2 e^2 \propto V_{appl}(1\omega)^2$ où $V_{appl}(1\omega)$ est la tension appliquée à l'échantillon d'épaisseur e . Or, lorsque le pont de mesure est équilibré, les tensions appliquées aux deux échantillons sont identiques. De ce fait, pour $2\omega\tau_e \ll 1$, les contributions dus à $\delta T_{2,ph}$ des deux échantillons s'annulent. A l'opposé, dans la limite $2\omega\tau_e \gg 1$, $\delta T_{2,ph}(t) \propto E_0^2$. La soustraction de l'effet des phonons ne s'opère donc que lorsque $2\omega\tau_e \ll 1$.

4.3.2.2 Comparaison entre $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ et $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurée

La figure 4.12 présente les dépendances en fréquence de $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ calculées à cinq températures proches des températures auxquelles les premières mesures de

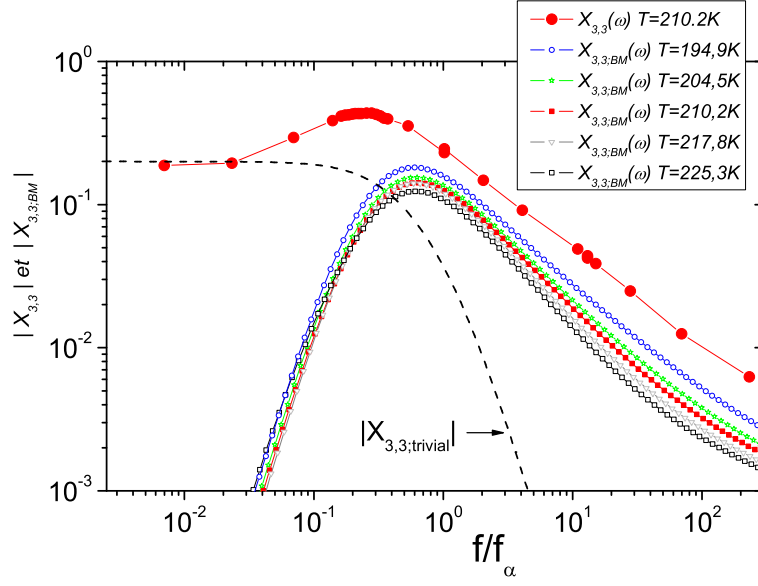


FIGURE 4.12 – **Comparaison entre $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ et $|X_{3,3}(\omega, T)|$ mesurée.** $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ a été calculée pour le glycérol à cinq températures proches de celles auxquelles les premières mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ ont été réalisées (confère section 3.3). A titre comparatif, la dépendance en fréquence de $|X_{3,3}(\omega, T)|$ mesurée à $T = 210.2K$ ainsi que celle de $|X_{3,3;trivial}(\omega)|$ sont aussi tracées. Nous observons que comme $|X_{3,3}(\omega, T)|$ mesurée, $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ est piquée en fréquence. Cela contraste fortement avec le comportement de $|X_{3,3;trivial}(\omega)|$.

$\chi_{3,3}(\omega, T)$ ont été réalisées (confère section 3.3). A titre comparatif, la dépendance en fréquence de $|X_{3,3}(\omega, T)|$ mesurée à $T = 210.2K$ est tracée. Sur la figure 4.13, les dépendances en fréquence des phases de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ aux cinq températures considérées sont représentées.

Forme piquée et ordre de grandeur Tout comme $|X_{3,3}(\omega, T)|$ mesurée, $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ a une forme piquée en fréquence. Ce comportement diffère de celui de $|\chi_1(\omega, T)|$ qui décroît progressivement quand f/f_α augmente. Soulignons donc que la forme piquée de $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ n'est pas triviale : elle ne provient pas du fait que $\mathcal{G}(\ln(\tau_{dh}))$ est aussi piquée [161] mais est liée au fait que $|\delta T_{2,dh}|$ atteint sa valeur maximale en $\omega\tau_{dh} \sim 1$, confère équation 4.25. Cela résulte de la combinaison de deux effets : d'une part la puissance absorbée augmente avec la fréquence, d'autre part l'équation 4.22 a un effet de filtre passe-bas.

Remarquons toutefois que $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ atteint sa valeur maximale à une valeur de f/f_α trois fois plus grande que celle où $|X_{3,3}(\omega, T)|$ mesurée atteint la sienne. Par contre, ces maxima ont le même ordre de grandeur.

Superposition temps température Comme nous l'avons vu à la section 3.3, une des caractéristiques les plus importantes de $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurée est le fait que l'on puisse

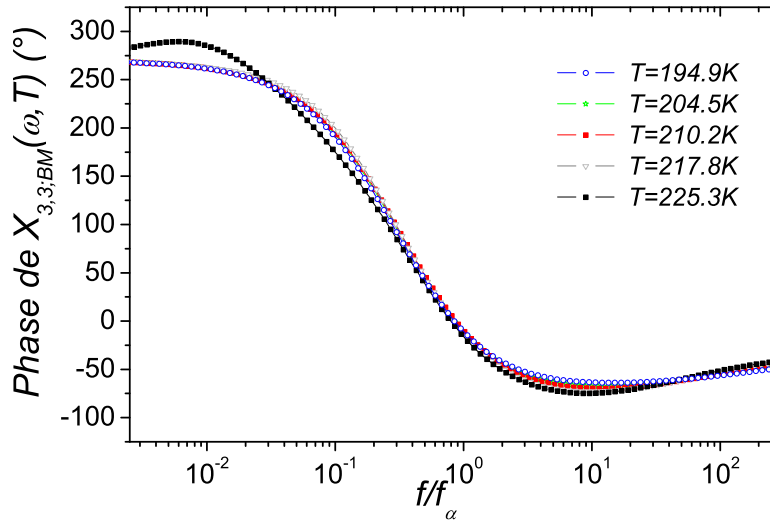


FIGURE 4.13 – **Dépendance en fréquence de la phase de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$.** Cette figure présente les phases de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ tandis que les modules correspondants sont représentés sur la figure 4.12. Les phases de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ suivent une courbe maîtresse en f/f_{α} , excepté à $T = 225.2K$ et $f/f_{\alpha} \leq 0.2$. Notons cependant que les écarts observés proviennent de la contribution des phonons. Enfin, rappelons que f_{α} est la fréquence à laquelle la partie imaginaire de la susceptibilité diélectrique linéaire χ_1'' atteint son maximum.

ramener les courbes donnant le module normalisé à un en son maximum et la phase à des courbes maîtresses ne dépendant que de f/f_{α} . A partir de la figure 4.12, nous pouvons dire que $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ ne respecte pas totalement cette propriété de superposition temps température. En effet, pour superposer deux courbes, il faut utiliser un facteur multiplicatif dépendant de la fréquence : il est environ 20% à 30% plus grand à $f/f_{\alpha} = 100$ qu'à f_p , f_p étant la fréquence à laquelle $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ atteint son maximum. Notons cependant que la phase de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ suit une courbe maîtresse en f/f_{α} comme le montre la figure 4.13. A $T = 225.2K$ et $f/f_{\alpha} \leq 0.2$, des écarts à cette courbe maîtresse sont observés mais ils proviennent de la contribution des phonons.

Phase de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ La figure 4.14 permet de comparer la phase de $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurée à $T = 210.2K$ à celle de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ calculée à la même température. Les valeurs de ces phases sont assez éloignées dans la gamme $[0.2f_{\alpha}; 20f_{\alpha}]$. Dans le pire des cas i.e. à $f/f_{\alpha} \simeq 1$ soit à $f \sim f_p$, 70° les séparent. L'écart entre les valeurs des phases disparaît seulement à $f/f_{\alpha} \geq 70$.

Comportement de $|X_{3,3;BM}(f \geq f_{\alpha})|$ Pour $f/f_{\alpha} \geq 1$, $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ est 2 à 3 fois plus petite que $|X_{3,3}(\omega, T)|$ mesurée. La figure 4.15 présente une comparaison détaillée entre $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ et $|X_{3,3}(\omega, T)|$ mesurée à $T = 210.2K$. A $f/f_{\alpha} \geq 0.5$, $|X_{3,3}(\omega, T)|$

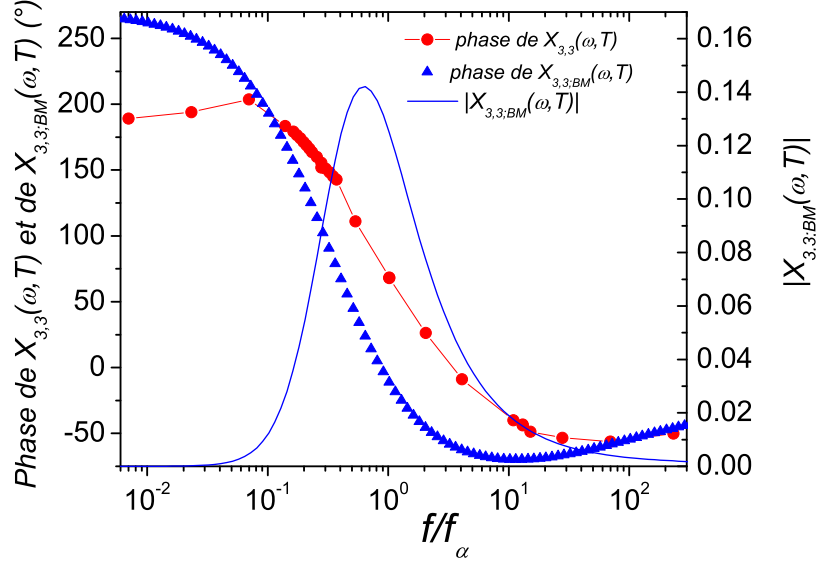


FIGURE 4.14 – **Comparaion à $T = 210.2K$ entre les phases de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ et de $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurée.** Les triangles bleus représentent la phase de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ et les ronds rouges celle de $X_{3,3}(\omega, T)$. Le module de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ est symbolisé par la ligne continue bleue. Les phases sont portées sur l'axe de gauche et le module sur celui de droite. Même si les phases de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ et de $X_{3,3}(\omega, T)$ ont qualitativement la même allure, leurs valeurs diffèrent dans la gamme de fréquence $[0.2f_\alpha; 20f_\alpha]$. L'écart entre ces valeurs est nul seulement dans la gamme $[70f_\alpha; 100f_\alpha]$.

mesurée décroît en suivant une loi de puissance en $(f/f_\alpha)^{-0.65}$. Cette dernière est symbolisée par une ligne en pointillés sur la figure 4.15. Nous avons choisi de la faire coïncider avec la dépendance en fréquence de $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ à $f/f_\alpha \simeq 70 - 100$ car nous avons vu que dans cette gamme de fréquence les phases de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ et de $X_{3,3}(\omega, T)$ sont très proches. Remarquons que pour $[f_\alpha; 20f_\alpha]$, $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ diminue plus vite que $|X_{3,3}(\omega, T)|$ mesurée. De ce fait, le rapport $|X_{3,3}(f_\alpha)/X_{3,3}(70f_\alpha)|$ est 1.7 fois plus grand pour $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ que pour $X_{3,3}(\omega, T)$.

Soulignons que cette comparaison entre les dépendances en fréquence de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ et $X_{3,3}(\omega, T)$ est, à notre connaissance, la première et la seule qui ait été publiée. En effet, si l'équipe de R. Richert a mesuré le signal non linéaire à 3ω pour le propylène carbonate [157, 164, 165], ils n'ont publié que les données acquises à $f/f_\alpha \simeq 50$. A cette fréquence, ils trouvent que le module du signal non linéaire mesuré est en accord avec celui prédit dans le cadre du Box Model. Ce résultat n'est pas si éloigné du notre. En effet, dans le cas du glycérol, la dépendance en fréquence de $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ et la phase de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ sont proches des données mesurées dans la zone $f/f_\alpha \geq 50 - 70$.

Comportement de $|X_{3,3;BM}(f \leq f_\alpha)|$ A $f/f_\alpha \leq 0.5$, la différence entre $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ et $|X_{3,3}(\omega, T)|$ mesurée augmente au fur et à mesure que la fréquence diminue. Cette

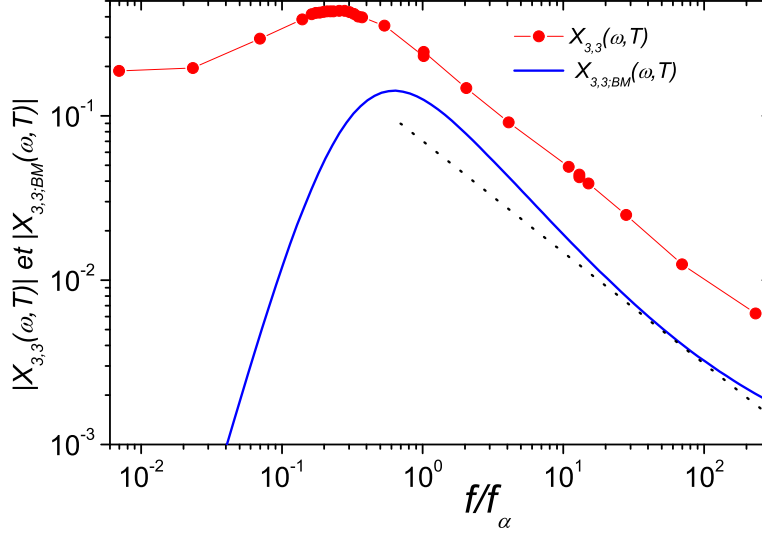


FIGURE 4.15 – **Comparaion à $T = 210.2K$ entre les modules de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ et de $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurée.** Les ronds rouges représentent $|X_{3,3}(\omega, T)|$ et la ligne bleue $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$. A $f/f_\alpha \geq 0.5$, $|X_{3,3}(\omega, T)|$ mesurée décroît en suivant une loi de puissance en $(f/f_\alpha)^{-0.65}$. Cette dernière est symbolisée par une ligne en pointillés noir. Nous pouvons observer qu'elle coïncide avec la dépendance en fréquence de $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ à $f/f_\alpha \simeq 70 - 100$. Ce domaine de fréquence correspond à celui où l'écart entre les phases de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ et de $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurée est nul.

différence excède même un ordre de grandeur à $f = 0.1f_\alpha$. Cela est en partie dû au fait que le Box Model ne permet pas de calculer le signal non linéaire provenant des effets triviaux de saturation des dipôles [160]. Sur la figure 4.12, la dépendance en fréquence de $|X_{3,3;trivial}|$ est rappelée. $X_{3,3;trivial}$ domine le signal non linéaire mesuré pour $f/f_\alpha \leq 0.03$ i.e. dans la région où $X_{3,3}(\omega, T)$ ne dépend que très faiblement de la fréquence. Comme nous l'avons vu dans la section 3.4.3.3, $X_{3,3;trivial}$ n'est pas négligeable autour du maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$ i.e. en $f \simeq f^* = 0.21f_\alpha$. Cependant, la combinaison de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ et de $X_{3,3;trivial}$ ne devrait pas permettre de retrouver la dépendance en fréquence et en température de $X_{3,3}(\omega, T)$. En effet, comme le montre la figure 4.12, autour de f^* , $|X_{3,3;trivial}|$ est plus grand que $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$. Or, $|X_{3,3;trivial}|$ ne dépend pas de la température (confère section 3.4.3.2). Donc, combiner $X_{3,3;trivial}(f^*)$ et $X_{3,3;BM}(f^*)$ devrait donner un résultat très peu dépendant de la température.

Dépendance en température La figure 4.16 présente les dépendances en température relatives de $|X_{3,3;BM}(f^*)|$ et de $T \cdot \hat{\chi}_T$. Nous avons choisi de porter les dépendances relatives car $|X_{3,3;BM}(f^*)|$ est environ six fois plus petit que $|X_{3,3}(f^*)|$. Rappelons que $T \cdot \hat{\chi}_T$ est un estimateur indirect du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} . Dans le chapitre 3, nous avons montré que les dépendances en température de $\max_\omega(\chi_{3,3}(\omega, T))$ et de $\max_\omega(\chi_{3,1}(\omega, T))$ sont qualitativement proches de celles de

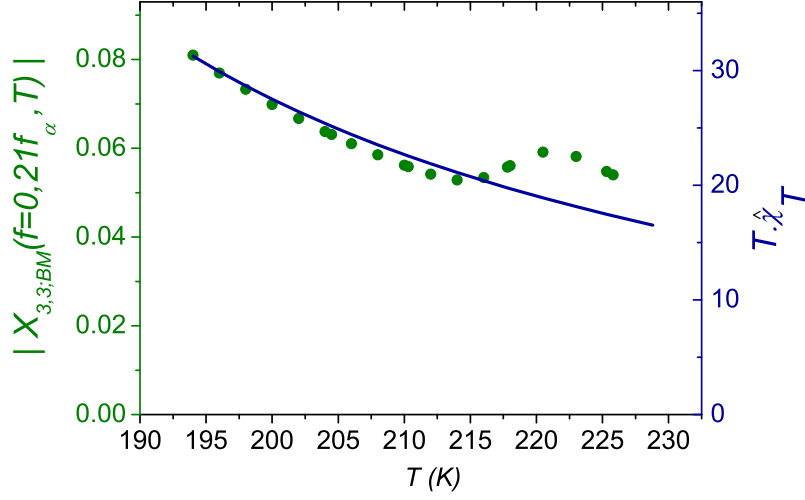


FIGURE 4.16 – **Comparaison entre la dépendance en température de $|X_{3,3;BM}(f^*)|$ et celle de $T \cdot \hat{\chi}_T$.** $|X_{3,3;BM}(f^*)|$ avec $f^* = 0.21f_\alpha$ est porté sur l'axe de gauche. $T \cdot \hat{\chi}_T$, qui est un estimateur indirect de N_{corr} , est porté sur l'axe de droite. Nous observons que pour $T \leq 216K$, les croissances relatives de $|X_{3,3;BM}(f^*)|$ et de $T \cdot \hat{\chi}_T$ sont proches. Par contre, pour $T \geq 216K$ $|X_{3,3;BM}(f^*)|$ n'augmente pas continuellement. Ce comportement provient du rôle joué par le bain de phonons dans le Box Model.

$T \cdot \hat{\chi}_T$. Sur la figure 4.16, nous observons que pour $T \leq 216K$, les croissances relatives de $|X_{3,3;BM}(f^*)|$ et de $T \cdot \hat{\chi}_T$ sont proches. Cela signifie que la dépendance relative en température de $|X_{3,3;BM}(f^*)|$ est similaire à celle de $|X_{3,3}(f^*)|$ mesurée. Par contre, pour $T \geq 216K$ $|X_{3,3;BM}(f^*)|$ n'augmente pas continuellement : $|X_{3,3;BM}(f^*)|$ est piquée en $T = 223K$. Ce comportement diffère fortement de celui observé expérimentalement. Il provient du rôle joué par le bain de phonons dans le Box Model.

Conclusion $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ présente certaines des caractéristiques non triviales de $X_{3,3}(\omega, T)$. Mais des différences quantitatives sont observées entre ces deux quantités. Notons que la discussion concernant la dépendance en température de $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ donne des résultats similaires si on compare $|X_{3,3}(f^*)|$ mesurée à $|X_{3,3;BM}(f_p)|$. De plus, dans l'annexe D2 de [156], nous avons montré que l'ensemble de cette discussion reste valable même si nous modifions les valeurs des quelques paramètres du Box Model. En effet, il n'est pas possible de résorber l'ensemble des désaccords quantitatifs entre le Box Model et les mesures de $X_{3,3}(\omega, T)$ en jouant sur les paramètres du Box Model. Enfin, soulignons que les paramètres utilisés ici pour le calcul de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ sont les mêmes que ceux qui seront utilisés pour déterminer $X_{3,1;BM}(\omega, T)$ à la section 4.3.3.3. Or, nous verrons qu'il existe un bon accord entre $X_{3,1;BM}(\omega, T)$ et $X_{3,1}(\omega, T)$ mesurée (confère figure 4.21).

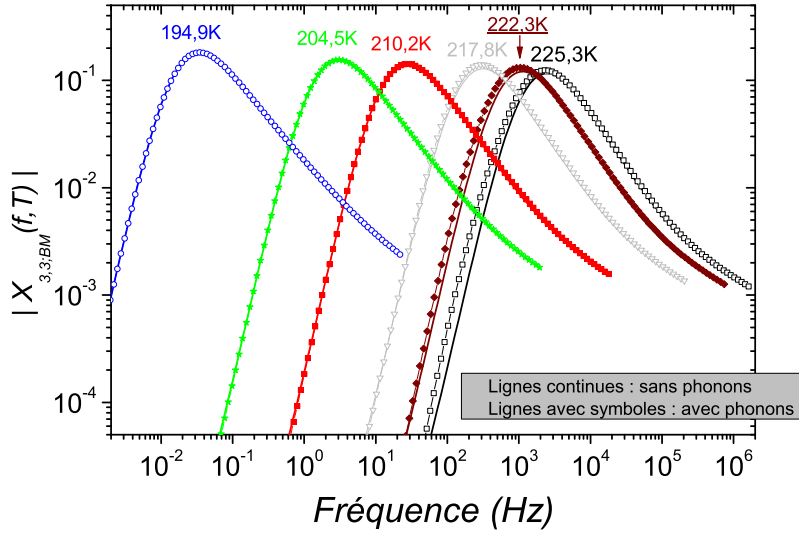


FIGURE 4.17 – **Impact de la contribution due à δT_{ph} sur les valeurs de $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$.** La série de résultats représentée par des symboles tient compte du couplage aux phonons. La série de résultats symbolisée par des lignes continues correspond au cas où $\delta T_{ph} \equiv 0$. Les températures sont indiquées au sommet de chaque couple de courbes. Nous observons que la contribution due à δT_{ph} commence à jouer un rôle à $T \geq 217.8K$ vers $200Hz$. A plus haute température, des différences sont nettement visibles entre les deux séries de résultats. Nous observons que la contribution due à δT_{ph} impacte principalement la gamme de fréquence définie par $100Hz \leq f \leq f_{\alpha}$.

4.3.2.3 Rôle du bain de phonons

Nous allons maintenant nous intéresser à l'impact que la contribution due à δT_{ph} a sur les valeurs de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ présentées sur les figures 4.12-4.16. La figure 4.17 présente deux séries de résultats pour $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$. La série représentée par des symboles a déjà été présentée en partie dans la figure 4.12. Les calculs de cette série ont été réalisés en prenant en compte le couplage aux phonons. La deuxième série de résultats est symbolisée par des lignes continues. Elle correspond au cas où $\delta T_{ph} \equiv 0$ i.e. à la situation idéale où l'épaisseur e des échantillons est très petite. Jusqu'à $T = 210.2K$, les deux séries de résultats se superposent parfaitement sur toute la gamme de fréquence étudiée. Nous observons que la contribution due à δT_{ph} commence à jouer un rôle à $T \geq 217.8K$. A plus haute température, des différences sont nettement visibles entre les deux séries de résultats. Nous observons que la contribution due à δT_{ph} impacte principalement la gamme de fréquence définie par $100Hz \leq f \leq f_{\alpha}$. En effet, au-dessous de $f = 100Hz$, l'écart entre les deux séries de mesure tend à s'annuler. Notons que cette fréquence de coupure de $100Hz$ correspond à la condition $\omega\tau_e \simeq 1$ pour l'échantillon le plus épais ($41\mu m$) i.e. vient de la soustraction d'une partie du signal dû à δT_{ph} par le pont de mesure à deux échantillons (voir section 4.3.2.1).

Conclusion L'impact de la contribution due à δT_{ph} est faible devant celui de la contribution induite par δT_{dh} i.e. par les hétérogénéités dynamiques. De plus, la contribution du bain de phonons n'est visible qu'à $T \geq 217.8K$ et dans la gamme $[100Hz; f_\alpha]$. Cela montre que les différences observées entre $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ et $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurée proviennent de la manière dont la contribution due aux hétérogénéités dynamiques est modélisée dans le cadre du Box Model.

4.3.3 Discussion

Dans la section précédente, $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ a été comparée à $X_{3,3}(\omega, T)$ mesurée dans du glycérol surfondu. Les résultats obtenus font apparaître deux questions importantes :

1. Dans le cas du glycérol, certaines expériences de mesures non linéaires telles que le NHB (Non-resonant Hole Burning) [34] et la spectroscopie diélectrique sous champ fort [45, 166] donnent des résultats en accord avec les prédictions du Box Model tandis que nos mesures de $X_{3,3}(\omega, T)$ diffèrent de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$. Pourquoi de telles différences sont-elles observées ?
2. $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ est calculée à partir d'un système linéaire d'équations couplées, confère équations 4.31, dans lequel la notion de volume des hétérogénéités dynamiques est absente. A l'inverse, dans les calculs de Bouchaud et Biroli [1], cette notion est omniprésente. Or, ces calculs ainsi que le Box Model ont été réalisés avec le même objectif : rendre compte de la réponse non linéaire des liquides surfondus. Comment est-il possible que deux interprétations si différentes des expériences coexistent ?

Dans cette section, nous allons apporter des éléments de réponse à ces deux questions. Pour ce faire, nous allons négliger totalement le rôle joué par le bain de phonons. Soulignons toutefois que notre ambition n'est pas d'unifier toutes les interprétations des propriétés non linéaires des liquides surfondus.

Cette section est divisée en trois parties. Dans la première partie, $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ est calculée dans le cas idéal où la propriété de superposition temps-température (TTS) est parfaitement vérifiée. Dans la seconde partie, la dépendance en température de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ est étudiée dans le cas plus réaliste où cette propriété n'est que partiellement vérifiée. L'importance des effets d'interférences entre les phases des contributions $X_{3,3;k;BM}(\omega, T)$ de chaque hétérogénéité dynamique sera explicitée. Dans la dernière partie, nous comparerons $X_{3,1;BM}(\omega, T)$ à $X_{3,1}(\omega, T)$ mesurée et nous essayerons d'expliquer pourquoi $X_{3,1;BM}(\omega, T)$ rend mieux compte de nos mesures que $X_{3,3;BM}(\omega, T)$.

4.3.3.1 Calcul de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ dans le cas TTS

Dans cette section, nous allons calculer $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ dans le cas idéal où la propriété de superposition temps-température (TTS) est parfaitement vérifiée et en négligeant la contribution due au bain de phonons.

Calcul de $X_{3,3,k;BM}(\omega, T)$ Pour commencer, nous allons considérer une seule hétérogénéité dynamique appartenant à la classe k . Le troisième harmonique de sa polarisation $P_{3,k} \cos(3\omega t - \psi_{3,k})$ est donné par les équations 4.36. Le rapport $\delta\tau_{2,k}/\tau_{lin,k}$ est calculé à partir des équations 4.25 et 4.34. Nous obtenons :

$$\frac{\delta\tau_{2,k}}{\tau_{lin,k}} = \frac{1}{\tau_{lin,k}} \frac{\partial\tau_{lin,k}}{\partial T} \delta T_{2,tot,k(t)} = \frac{1}{\tau_{lin,k}} \frac{\partial\tau_{lin,k}}{\partial T} \left(\frac{\epsilon_0 \Delta\chi_1 E_0^2}{2c_{dh}} \right) \frac{\omega^2 \tau_{lin,k}^2}{(1 + \omega^2 \tau_{lin,k}^2) \sqrt{1 + 4\omega^2 \tau_{lin,k}^2}}. \quad (4.39)$$

Sous l'hypothèse que la propriété de superposition temps-température est vérifiée, pour tout k nous pouvons écrire $\partial \ln(\tau_{lin,k})/\partial T = \partial \ln(\tau_\alpha)/\partial T$ puisque tous les $\tau_{lin,k}$ ont la même dépendance en température. Le calcul de la susceptibilité diélectrique non linéaire adimensionnée $X_{3,3,k;BM}(\omega, T)$ de l'hétérogénéité dynamique considérée s'effectue en insérant l'équation 4.39 dans l'équation 4.36 puis en utilisant l'équation 4.38 ainsi qu'une équation similaire à l'équation 4.1. $X_{3,3,k;BM}(\omega, T)$ s'écrit :

$$|X_{3,3,k;BM}| = \left(\frac{k_B}{c_{dh} a^3} \right) \left| \frac{\partial \ln(\tau_\alpha)}{\partial \ln(T)} \right| \mathcal{A}(\omega, \tau_{lin,k}), \quad (4.40)$$

avec $\mathcal{A}(\omega, \tau) = \frac{\omega^3 \tau^3}{(1 + \omega^2 \tau^2)^{3/2} \sqrt{1 + 4\omega^2 \tau^2} \sqrt{1 + 9\omega^2 \tau^2}}$.

Lien avec $T \cdot \hat{\chi}_T$ Afin d'établir un lien formel avec la prédiction théorique de Bouchaud et Biroli qui relie $X_{3,3}(\omega, T)$ au nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} , nous allons montrer que la quantité $T \cdot \hat{\chi}_T$ est contenue dans l'équation 4.40. Pour ce faire, nous utilisons les résultats obtenus par Berthier *et al* dans [114–117] :

$$n_{corr}^{simpl} = \sqrt{\frac{k_B}{c_{tot} a^3}} T \cdot \hat{\chi}_T \quad (4.41)$$

avec $T \cdot \hat{\chi}_T = \max_\omega [T \partial(\Phi(\omega, T))/\partial T]$ où $\Phi(\omega, T) = \chi_1'(\omega, T)/\Delta\chi_1$ dépend seulement de $x = \omega\tau_\alpha$ puisque nous sommes dans le cas idéal où toutes les quantités vérifient la propriété TTS. Soulignons que n_{corr}^{simpl} est un estimateur simplifié de N_{corr} , confère section 1.5.2 où n_{corr}^{simpl} est noté $N_{corr,T}$. Nos travaux montrent que dans le cas du glycérol, cet estimateur donne une dépendance en température de N_{corr} qui a le bon ordre de grandeur. L'équation 4.41 se réécrit :

$$n_{corr}^{simpl} = \sqrt{\frac{k_B}{c_{tot} a^3}} K \left| \frac{\partial \ln(\tau_\alpha)}{\partial \ln(T)} \right| \quad (4.42)$$

avec $K = |\max_x x \Phi'(x)|$ un nombre d'ordre 1 et Φ' la dérivée de Φ . Nous pouvons faire apparaître la quantité n_{corr}^{simpl} dans l'équation 4.40 :

$$|X_{3,3,k;BM}| = \sqrt{\frac{k_B}{c_{dh} a^3} \frac{c_{tot}}{c_{dh}}} \frac{\mathcal{A}(\omega, \tau_{lin,k})}{K} n_{corr}^{simpl}. \quad (4.43)$$

Cela montre que $X_{3,3,k;BM}(\omega, T)$ contient la quantité $T \cdot \hat{\chi}_T$. Notons que $\sqrt{\frac{k_B}{c_{dh} a^3} \frac{c_{tot}}{c_{dh}}} \frac{1}{K}$ est un préfacteur sans dimension d'ordre 1 et que la fonction \mathcal{A} tout comme la phase de

$X_{3,3;k;BM}(\omega, T)$ donnée par l'équation 4.36 dépendent de $\omega\tau_{lin,k}$ mais pas explicitement de T . C'est pourquoi $|X_{3,3;k;BM}|$ a la même dépendance en température que n_{corr}^{simpl} .

De ce fait, $X_{3,3;k;BM}(\omega, T)$ peut s'écrire sous la forme $X_{3,3;k;BM} = n_{corr}^{simpl} b_k(\omega\tau_\alpha)$ où $b_k(\omega\tau_\alpha)$ est un préfacteur complexe qui dépend explicitement de k via $\tau_{lin,k}/\tau_\alpha$ mais pas de T . Comme notre hypothèse TTS implique que le poids w_k ne dépend pas de T , la susceptibilité diélectrique non linéaire adimensionnée de l'ensemble des hétérogénéités dynamiques présentes dans le glycérol surfondu s'écrit :

$$X_{3,3;BM} = n_{corr}^{simpl} \mathcal{B}(\omega\tau_\alpha) \quad \text{où} \quad \mathcal{B}(\omega\tau_\alpha) = \sum_{k=1}^{\mathcal{M}} w_k b_k(\omega\tau_\alpha). \quad (4.44)$$

La fonction \mathcal{B} dépend donc seulement de $\omega\tau_\alpha$ et pas explicitement de T .

L'équation 4.44 est formellement similaire à la prédiction théorique de Bouchaud et Biroli : $X_{3,3} = N_{corr;3,3}(T) \mathcal{H}(\omega\tau_\alpha(T))$. Cette similarité n'est pas triviale. En effet, si une quantité adimensionnée peut toujours s'écrire comme le produit d'un nombre par une fonction adimensionnée, $\mathcal{H}(\omega\tau_\alpha(T))$ et $\mathcal{B}(\omega\tau_\alpha)$ ont, d'un point de vue qualitatif, les mêmes propriétés. L'analyse des équation 4.40, 4.43 et 4.44 montre que $|\mathcal{B}(\omega\tau_\alpha)|$ a une forme piquée en fréquence et tend vers zéro à $\omega\tau_\alpha \ll 1$ et $\omega\tau_\alpha \gg 1$. De plus, comme $|\mathcal{H}|$, $|\mathcal{B}|$ atteint son maximum en $\omega\tau_\alpha$ d'ordre 1. Remarquons que ces propriétés proviennent des dépendances en fréquence de \mathcal{A} et de w_k , se reporter à l'équation 4.40 et à la figure 4.19.

Conclusion Nous avons établi une similarité formelle entre $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ et la prédiction théorique de Bouchaud et Biroli. Soulignons toutefois que cette similarité est seulement qualitative car n_{corr}^{simpl} et \mathcal{B} peuvent être différents de $N_{corr;3,3}(T)$ et \mathcal{H} . En effet, tandis que $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ est calculée à partir d'un système linéaire d'équations couplées, confère équations 4.31, dans lequel la notion de volume des hétérogénéités dynamiques est absente, cette notion est omniprésente dans les calculs de Bouchaud et Biroli [1]. L'équation 4.44 est donc seulement un résultat mathématique montrant que deux lignes de pensée différentes aboutissent à des prédictions pour $X_{3,3}(\omega, T)$ qui semblent similaires. Cela donne un indice pour comprendre comment il est possible que deux interprétations si différentes coexistent i.e. cela répond en partie à la question 2.

4.3.3.2 Dépendance en T de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ dans le cas non TTS

Dans cette section, nous allons présenter la dépendance en température de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ dans le cas plus réaliste où la propriété de superposition temps-température (TTS) n'est pas parfaitement vérifiée et en négligeant la contribution due au bain de phonons.

Dépendance en température Rappelons que dans le cas purement TTS, $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ évolue comme $|\partial \ln(\tau_\alpha)/\partial \ln(T)|$. De ce fait, dans le cas où la propriété de superposition temps-température n'est pas parfaitement vérifiée i.e. dans le cas où les écarts à cette propriété sont faibles, nous nous attendons à ce que la dépendance en température de

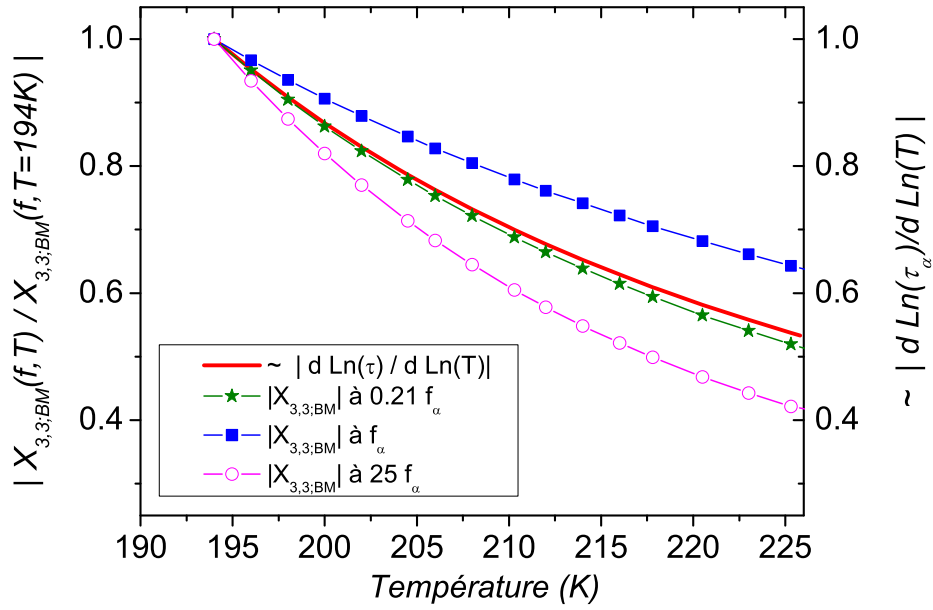


FIGURE 4.18 – **Impact des écarts à la propriété de superposition temps-température sur la dépendance en température de $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$.** La dépendance en température de $|X_{3,3;BM}(f, T)/X_{3,3;BM}(f, T = 194K)|$ est représentée pour trois valeurs de f/f_α différentes. Remarquons que la contribution du bain de phonon a été négligée. Pour $f/f_\alpha = 0.21$, la dépendance en température de $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ (étoiles vertes) est très proche de celle de $|\partial \ln(\tau_\alpha)/\partial \ln(T)|$ (ligne rouge continue). Ce n'est pas le cas pour $f/f_\alpha = 1$ (carrés bleus) et $f/f_\alpha = 25$ (ronds fushias). Cela signifie que les écarts à la propriété TTS impactent peu la dépendance de $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ en $f/f_\alpha = 0.21$ mais beaucoup celles étudiées en $f/f_\alpha = 1$ et $f/f_\alpha = 25$. Cela est due à la présence d'interférences entre les phases des contributions $X_{3,3,k;BM}(\omega, T)$ de chaque classe d'hétérogénéités dynamiques lors du calcul de $|X_{3,3;BM}(f/f_\alpha = 1, T)|$ et de $|X_{3,3;BM}(f/f_\alpha = 25, T)|$.

$|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ soit proche de celle de $|\partial \ln(\tau_\alpha)/\partial \ln(T)|$. La figure 4.18 présente la dépendance en température de $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ dans le cas évoqué ci-dessus. Nous observons trois types de comportement en fonction des valeurs de f/f_α considérées :

1. pour $f/f_\alpha = 0.21$, la dépendance en température de $|X_{3,3;BM}(T)|$ est très proche de celle de $|\partial \ln(\tau_\alpha)/\partial \ln(T)|$;
2. pour $f/f_\alpha = 1$, la dépendance en température de $|X_{3,3;BM}(T)|$ est nettement plus lente que celle de $|\partial \ln(\tau_\alpha)/\partial \ln(T)|$;
3. pour $f/f_\alpha = 25$, la dépendance en température de $|X_{3,3;BM}(T)|$ est beaucoup plus rapide que celle de $|\partial \ln(\tau_\alpha)/\partial \ln(T)|$.

Pour comprendre ces comportements, il faut étudier l'impact que les écarts à la propriété TTS ont sur les dépendances en température et en fréquence du module et de la phase de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$.

Etude du module de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ Les équations 4.40 et 4.44 ne sont strictement valables que dans le cas où la propriété de superposition temps-température est parfaitement vérifiée. Lorsque ce n'est pas le cas, la distribution des temps de relaxation $\tau_{dh,k}$ ainsi que le poids de la classe numéro k noté $w_k = \mathcal{G}(\ln(\tau_{dh,k}))d\ln(\tau_{dh,k})$ dépendent de la température. Sur la figure 4.19 sont représentés les poids w_k des 133 classes d'hétérogénéités dynamiques considérées pour deux températures encadrant la gamme de température étudiée. Conformément à ce qui est attendu, nous observons que les deux courbes obtenues ne se superposent pas.

Or, d'après l'équation 4.40, $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ est dominée par la valeur maximale de la fonction \mathcal{A} qui est atteinte en $\omega\tau_{dh,k} \sim 1$. Pour $f/f_\alpha = 1$, la valeur de $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ est donc dominée par les contributions des hétérogénéités dynamiques dont les temps de relaxation sont de l'ordre de τ_α . Sur la figure 4.19, nous pouvons observer que dans cette région, les poids sont plus grands à haute température qu'à basse température. Celà va, via l'équation 4.44, ralentir la dépendance en température de $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ en $f/f_\alpha = 1$ par rapport à celle de $|\partial \ln(\tau_\alpha)/\partial \ln(T)|$. Ce raisonnement s'applique aussi à la dépendance en température de $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ en $f/f_\alpha = 0.21$. En $f/f_\alpha = 25$ i.e. en $\tau_{dh,k} \approx \frac{\tau_\alpha}{25}$, c'est l'inverse : les poids sont plus grands à basse température qu'à haute température. De ce fait, l'évolution de $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ en $f/f_\alpha = 25$ doit être un peu plus rapide que celle de $|\partial \ln(\tau_\alpha)/\partial \ln(T)|$.

Si cette analyse aboutit à des résultats qualitativement corrects pour $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ en $f/f_\alpha = 1$ et en $f/f_\alpha = 25$, elle ne permet pas d'expliquer le comportement observé pour $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$ en $f/f_\alpha = 0.21$. En effet, le même raisonnement aboutirait à des dépendances en température proches en $f/f_\alpha = 1$ et en $f/f_\alpha = 0.21$.

Etude de la phase de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ Les interférences entre les phases des contributions $X_{3,3,k;BM}$ de chaque classe d'hétérogénéités dynamiques jouent un rôle important dans le calcul de $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$. On peut montrer que les phases des $X_{3,3,k;BM}$ varient fortement dans la région où la fonction \mathcal{A} atteint son maximum. Comme l'illustre la figure 4.19, les fonctions $\mathcal{A}(f_\alpha, \tau_{dh,k})$ et $\mathcal{A}(25f_\alpha, \tau_{dh,k})$ qui interviennent respectivement dans le calcul de $|X_{3,3;BM}(f/f_\alpha = 1, T)|$ et de $|X_{3,3;BM}(f/f_\alpha = 25, T)|$ sont

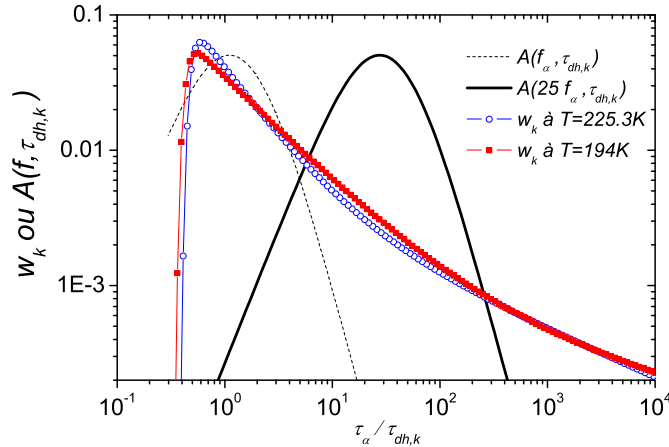


FIGURE 4.19 – **Etude des écarts à la propriété de superposition temps-température.** Les poids $w_k = \mathcal{G}(\ln(\tau_{dh,k}))d\ln(\tau_{dh,k})$ utilisés dans le calcul de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ sont tracés en fonction de $\tau_\alpha/\tau_{dh,k}$ pour deux températures encadrant la gamme de température étudiée : $T = 225.3K$ (ronds bleus) et $T = 194K$ (carrés rouges). Nous observons que les poids ne se superposent pas : ils ne sont pas parfaitement TTS. La fonction $A(f, \tau_{dh,k})$, voir équation 4.40, est représentée dans le cas où $f = f_\alpha$ (ligne pointillée) et dans celui où $f = 25f_\alpha$ (ligne continue). $A(f_\alpha, \tau_{dh,k})$ est piquée dans une région où les poids sont plus grands à $T = 225.3K$ qu'à $T = 194K$. D'un point de vue qualitatif, cela explique pourquoi la dépendance en température de $|X_{3,3;BM}(f_\alpha, T)/X_{3,3;BM}(f_\alpha, T = 194K)|$ est plus lente que celle de $|\partial \ln(\tau_\alpha)/\partial \ln(T)|$, voir Figure 4.18.

piquées dans des gammes de $\tau_\alpha/\tau_{dh,k}$ où les poids w_k sont non nuls. De ce fait, les classes d'hétérogénéités dynamiques caractérisées par $\omega\tau_{dh,k} \ll 1$ et $\omega\tau_{dh,k} \gg 1$ participent au calcul de $|X_{3,3;BM}(\omega, T)|$. Or, les phases des contributions $X_{3,3,k;BM}(\omega, T)$ de chacune de ces classes interfèrent fortement. Ces interférences renforcent l'impact des petits écarts à la propriété de superposition temps-température observés sur les poids $w_k = \mathcal{G}(\ln(\tau_{dh,k}))d\ln(\tau_{dh,k})$. C'est pourquoi sur la figure 4.18, la dépendance en température de $|X_{3,3;BM}(f/f_\alpha = 1, T)|$ et de $|X_{3,3;BM}(f/f_\alpha = 25, T)|$ sont respectivement beaucoup plus lente et beaucoup plus rapide que celle de $|\partial \ln(\tau_\alpha)/\partial \ln(T)|$. Dans le cas de $|X_{3,3;BM}(f/f_\alpha = 0.21, T)|$, la fonction $\mathcal{A}(0.21f_\alpha, \tau_{dh,k})$ est piquée plus à gauche que w_k . De ce fait, les seules classes d'hétérogénéités dynamiques qui interviennent dans le calcul de $|X_{3,3;BM}(f/f_\alpha = 0.21, T)|$ sont celles situées à $\omega\tau_{dh,k} \gg 1$. Les différentes contributions $X_{3,3,k;BM}(\omega, T)$ ont donc des phases proches et les effets d'interférences sont négligeables. Le caractère faiblement non TTS de w_k n'est pas renforcé mais atténué. Cela explique pourquoi $|X_{3,3;BM}(f/f_\alpha = 0.21, T)|$ a une dépendance en température proche de celle de $|\partial \ln(\tau_\alpha)/\partial \ln(T)|$.

4.3.3.3 Succès variable du Box Model

Concernant $\chi_{3,3}(\omega, T)$: Si d'un point de vue qualitatif, $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ et $X_{3,3}(\omega, T)$ ont des propriétés similaires, des différences quantitatives sont observées. Elles pro-

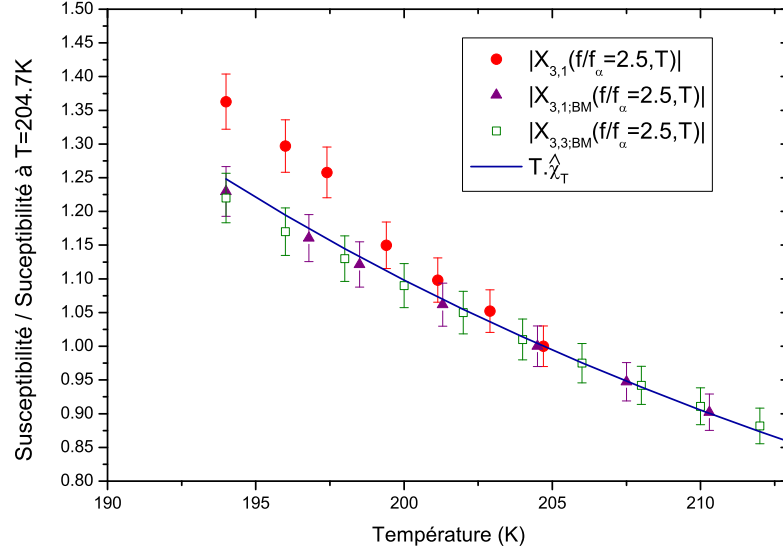


FIGURE 4.20 – **Comparaison entre les dépendances en température des susceptibilités diélectriques non linéaires mesurées et celles calculées dans le cadre du Box Model.** Les ronds rouges symbolisent $\max_{\omega} X_{3,1}(\omega, T) = |X_{3,1}(f/f_{\alpha} = 2.5, T)|$. Les triangles violets représentent $|X_{3,1;BM}(f/f_{\alpha} = 2.5, T)|$ et les carrés verts $|X_{3,3;BM}(f/f_{\alpha} = 2.5, T)|$ tandis que la ligne continue bleue symbolise $T \cdot \hat{\chi}_T$. Les données ont été normalisées à 1 en $T = 204.7K$. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, nos mesures non linéaires nous permettent d'affirmer que le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} croît plus vite que $T \cdot \hat{\chi}_T$. Cependant, $|X_{3,1;BM}(f/f_{\alpha} = 2.5, T)|$ et $|X_{3,3;BM}(f/f_{\alpha} = 2.5, T)|$ augmentent plus lentement que $T \cdot \hat{\chi}_T$.

viennent principalement des effets d'interférences entre les phases des différentes contributions $X_{3,3,k;BM}$ de chaque classe d'hétérogénéités dynamiques. En effet, ces différences ne disparaissent pas lorsqu'on modifie les valeurs des quelques paramètres du Box Model (voir annexe D2 de [156]).

Il nous semble que ces effets d'interférences sont une conséquence de l'hypothèse principale du Box Model selon laquelle τ_{therm} est un temps macroscopique. Comment alors expliquer que les prédictions du Box Model soit en accord avec les mesures diélectriques non linéaires sous champ fort [45, 166] ? Nous pouvons conjecturer que l'importance des effets d'interférence dépend de l'observable considérée. Afin de tester cette hypothèse, nous avons calculé $X_{3,1;BM}(\omega, T)$.

Concernant $\chi_{3,1}(\omega, T)$: Le calcul de $X_{3,1;BM}(\omega, T)$ est similaire à celui de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$. C'est pourquoi il n'est pas explicité ici. Notons que nous avons négligé l'effet des phonons.

Dépendance en température La figure 4.20 présente les dépendances en température de $\max_{\omega} X_{3,1}(\omega, T) = |X_{3,1}(f/f_{\alpha} = 2.5, T)|$, de $T \cdot \hat{\chi}_T$, de $|X_{3,1;BM}(f/f_{\alpha} =$

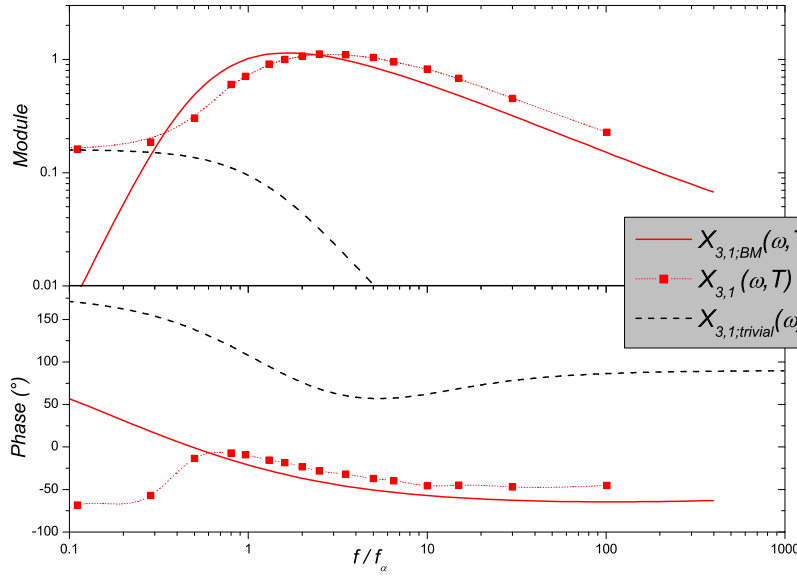


FIGURE 4.21 – **Comparaison entre $X_{3,1;BM}(\omega, T)$ et $X_{3,1}(\omega, T)$ mesurée à $T = 204.7K$.** Par un calcul analogue à celui de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$, il est possible d'obtenir $X_{3,1;BM}(\omega, T)$. La ligne continue rouge symbolise $X_{3,1;BM}(\omega, T)$ calculée à $T = 204.7K$. Notons que la contribution des phonons a été considérée comme négligeable. Les carrés rouges représentent $X_{3,1}(\omega, T)$ mesurée à $T = 204.7K$. A titre comparatif, la contribution triviale $X_{3,1;trivial}(\omega)$ est aussi tracée. Nous observons un bon accord qualitatif entre les modules et les phases de $X_{3,1;BM}(\omega, T)$ et de $X_{3,1}(\omega, T)$ mesurée pour $f/f_\alpha > 0.5$. Les différences observées à $f/f_\alpha < 0.3$ proviennent du fait que la contribution due aux effets triviaux de saturation des dipôles n'est pas prise en compte dans Box Model.

$2.5, T)$ et de $|X_{3,3;BM}(f/f_\alpha = 2.5, T)|$. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, nos mesures non linéaires nous permettent d'affirmer que le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} croît plus vite que $T \cdot \hat{\chi}_T$. De plus, nous avons montré que $\max_\omega X_{3,1}(\omega, T) = |X_{3,1}(f/f_\alpha = 2.5, T)|$ croît comme $|X_{3,3}(f/f_\alpha = 2.5, T)|$. Dans le cadre du Box Model, nous avons pu calculer la dépendance en température de $|X_{3,1;BM}(f/f_\alpha = 2.5, T)|$ et de $|X_{3,3;BM}(f/f_\alpha = 2.5, T)|$. Si conformément à nos résultats expérimentaux ces deux dépendances sont proches, $|X_{3,1;BM}(f/f_\alpha = 2.5, T)|$ et $|X_{3,3;BM}(f/f_\alpha = 2.5, T)|$ augmentent plus lentement que $T \cdot \hat{\chi}_T$ contrairement aux données expérimentales.

Dépendance en fréquence La figure 4.21 présente la dépendance en fréquence du module et de la phase de $X_{3,1;BM}(\omega, T)$ à $T = 204.7K$. A titre comparatif, $X_{3,1}(\omega, T)$ mesurée et $X_{3,1;trivial}(\omega)$ sont aussi représentées. Nous observons un bon accord qualitatif entre les modules et les phases de $X_{3,1;BM}(\omega, T)$ et de $X_{3,1}(\omega, T)$ mesurée pour $f/f_\alpha > 0.5$. Les différences observées à $f/f_\alpha < 0.3$ proviennent du fait que la contribution due aux effets triviaux de saturation des dipôles n'est pas calculable dans le cadre du Box Model.

D'un point de vue quantitatif, les différences observées entre $X_{3,1;BM}(\omega, T)$ et $X_{3,1}(\omega, T)$ mesurée sont nettement plus faibles que celles constatées entre $X_{3,3;BM}(\omega, T)$ et $X_{3,3}(\omega, T)$. Etant donné qu'entre $f/f_\alpha = 0.1$ et $f/f_\alpha = 100$, les phases des contributions $X_{3,1,k;BM}(\omega, T)$ de chaque classe d'hétérogénéités dynamiques varient moins que celles des $X_{3,3,k;BM}(\omega, T)$, les effets d'interférence sont plus faibles pour $X_{3,1;BM}(\omega, T)$ que dans le cas de $X_{3,3;BM}(\omega, T)$. Cela pourrait expliquer pourquoi les prédictions du Box Model sont plus proches de nos mesures de $X_{3,1}(\omega, T)$ que de celles de $X_{3,3}(\omega, T)$ et répond partiellement à la question 1.

Remarquons que le fait que les dépendances en fréquence de $X_{3,1;BM}(\omega, T)$ et $X_{3,1}(\omega, T)$ soient proches est en accord avec les résultats présentés dans la section 3.5.3. Dans cette section, nous avons comparé nos mesures de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ aux mesures diélectriques non linéaires sous champ fort réalisées par Richert et Weinstein [45]. Nous avons montré que les dépendances en fréquence de $\Delta(\ln \epsilon'')$ issues de nos mesures et de [45] sont similaires. Or les mesures de [45] sont en accord avec les prédictions du Box Model. De ce fait, nous nous attendions à ce que les différences quantitatives existant entre $X_{3,1;BM}(\omega, T)$ et $X_{3,1}(\omega, T)$ soient faibles.

Conclusion Cette comparaison entre $X_{3,1;BM}(\omega, T)$ et $X_{3,1}(\omega, T)$ permet de répondre partiellement aux questions 1 et 2. En effet, cette étude valide notre hypothèse selon laquelle l'importance des effets d'interférence et donc le désaccord entre les prédictions du Box Model et les mesures dépendent de l'observable considérée. De plus, pour chaque type de mesures non linéaires, il doit être possible d'écrire dans le cadre du Box Model, une équation analogue à l'équation 4.44 et donc d'établir une similarité formelle avec la prédiction théorique de Bouchaud et Biroli [1]. Selon le type de mesures non linéaires considéré, les effets d'interférence sont plus ou moins prononcés, ce qui impacte quantitativement la fonction \mathcal{B} . De ce fait, les différences quantitatives entre les prédictions du Box Model et de Bouchaud et Biroli dépendent du type d'expérience considéré i.e. de l'observable étudiée. Cela permet d'expliquer pourquoi pour un liquide donné (i.e. pour une relation donnée entre n_{corr}^{simpl} et $N_{corr}(T)$), le succès du Box Model dépend de l'observable étudiée.

4.4 Bilan

Dans cette section nous synthétisons les principaux résultats obtenus lors de l'étude de l'échauffement homogène du glycérol surfondu et de l'analyse des prédictions du Box Model.

4.4.1 Echauffement homogène

La réponse non linéaire induite par l'échauffement homogène du glycérol surfondu représente une contribution parasite à la mesure du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} . Le calcul de cette contribution doit prendre en compte l'effet d'amortissement du au temps de relaxation fini des dipôles. En effet, pour $f/f_\alpha \geq 1$, les dipôles ne peuvent plus suivre instantanément les modulations de température.

Concernant $X_{3,3}(\omega, T)$: Nous avons montré que cette contribution parasite était négligeable à toutes les fréquences pour $T < 204K$ et autour du maximum de $X_{3,3}(\omega, T)$ pour $T > 204K$. Cela provient de la finesse de nos échantillons et de notre circuit de mesure à deux échantillons qui supprime une partie de cette contribution. La soustraction de cette contribution parasite à nos mesures de $X_{3,3}(\omega, T)$ a montré que les écarts à la propriété de superposition temps-température étudiés dans le chapitre 3 ne proviennent pas de l'échauffement homogène du glycérol surfondu mais du fait que dans la gamme de température étudié N_{corr} n'est pas très grand. Enfin, remarquons que les études fines des écarts aux courbes maîtresses de $X_{3,3}(\omega, T)$ ont été réalisées sur des échantillons plus fins que ceux utilisés lors de la première série de mesures. Or, la réponse non linéaire liée à l'échauffement homogène est proportionnelle à l'épaisseur des échantillons au carré (dans le cas du régime basse température). De ce fait, lors de cette étude, la contribution parasite était de l'ordre de l'erreur à toutes les fréquences jusqu'à $218K$.

Concernant $X_{3,1}(\omega, T)$: La contribution parasite induite par l'échauffement homogène du liquide surfondu est négligeable tant que les mesures sont réalisées sur une échelle de temps très inférieure à $300s$. Nous en concluons que le fait que la valeur maximale de $X_{3,1}(\omega, T)$ varie plus vite que celle de $X_{3,3}(\omega, T)$ n'est pas lié à la présence de cette contribution parasite mais à la présence d'effets triviaux induits par la saturation de la polarisation des dipôles (confère section 3.6).

Ces résultats valident les raisonnements suivis dans le chapitre 3. De plus, ils indiquent que les effets d'échauffement homogène seront négligeables lors des expériences de vieillissement.

4.4.2 Comparaison au Box Model

Le Box Model, initialement construit pour expliquer les expériences de spectroscopies diélectriques NHB (Non resonant Hole Burning), donne des prédictions pour toutes les expériences non linéaires. Nous avons testé ce modèle et constaté qu'il ne rend pas compte quantitativement de nos mesures de $X_{3,3}(\omega, T)$. Toutefois, il donne, pour le même jeu de paramètres, un bien meilleur accord vis à vis de nos mesures de $X_{3,1}(\omega, T)$. Nous expliquons ce succès variable du Box Model par les effets d'interférences entre les réponses non linéaires des diverses hétérogénéités dynamiques, effets d'interférences qui ne sont pas les mêmes dans $X_{3,1}(\omega, T)$ que dans $X_{3,3}(\omega, T)$.

Comme il ne semble pas possible de trouver un jeu de paramètres qui rende le Box Model apte à donner un bon accord à la fois pour $X_{3,1}(\omega, T)$ et $X_{3,3}(\omega, T)$, nous pensons pouvoir dire que le Box Model est seulement une façon phénoménologique de décrire les effets non linéaires dans les liquides surfondus. Même si les prédictions du Box Model présentent une similarité formelle avec celles de Bouchaud et Biroli [1], il n'en reste pas moins que le Box Model est « sans espace » alors que la prise en compte des corrélations spatio-temporelles des molécules est au coeur de l'approche de Bouchaud et Biroli.

Le fait d'avoir montré les insuffisances du Box Model vis à vis des expériences nous a permis de souligner le caractère phénoménologique du Box Model. En ce sens l'échauffement des hétérogénéités dynamiques δT_{dh} est tout à fait *fictif* au sens premier de ce

terme. Ceci renforce la justification du choix que nous avons fait dans cette thèse : celui d'interpréter nos mesures non linéaires comme donnant accès aux corrélations dynamiques dans les liquides surfondus.

Chapitre 5

Mesures de $\chi_{3,3}(\omega)$ hors équilibre

Introduction Dans les chapitres 3 et 4, les mesures réalisées à $T > T_g$ sur le glycérol surfondu ont été présentées et discutées. Ce chapitre est dédié à l'étude des mesures de $\chi_{3,3}(\omega)$ acquises hors équilibre à $T < T_g$ lors d'expériences de vieillissement simple. En dessous de la température de transition vitreuse T_g , le glycérol est dans l'état vitreux. Notons que les principales caractéristiques de cet état ont été décrites dans la section 1.3 du chapitre 1.

La valeur des observables physiques d'un verre varient au cours du temps à T fixée : le système vieillit. Le vieillissement est lié à l'augmentation du temps de relaxation structural τ_α . Plus le système vieillit, plus τ_α augmente i.e. la dynamique ralentit. Dans le régime liquide surfondu, le ralentissement visqueux peut être relié à l'augmentation du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} lorsque la température diminue vers T_g . Des simulations numériques (voir, par exemple, [113]) ont montré que le ralentissement de la dynamique des verres moléculaires pouvait être relié à l'augmentation du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} avec l'âge du système noté t_{age} (i.e. le temps passé dans la phase vitreuse). Les travaux théoriques de Bouchaud et Biroli [1] ayant établi un lien direct entre la susceptibilité diélectrique non linéaire $\chi_{3,3}(\omega)$ et N_{corr} à $T > T_g$ et $T < T_g$, nous avons mesuré le vieillissement de cette quantité. Les résultats obtenus seront présentés et discutés afin d'estimer la dépendance de N_{corr} avec l'âge du système.

Ces résultats font l'objet d'un article :
[167] Aging of the third harmonics in glycerol.
C. Brun, F. Ladieu, D. L'Hôte, J.-P. Bouchaud and G. Biroli, en préparation.

Plan du chapitre Ce chapitre est découpé en trois parties. Dans la première partie, nous expliquerons comment il est possible de calculer $N_{corr}(t_{age})$ à partir des mesures de $\chi_{3,3}(\omega, t_{age})$. La précision avec laquelle sont connues les différents quantités intervenant dans ce calcul sera discutée. La seconde partie décrit les principales caractéristiques du vieillissement simple de $\chi_1(\omega)$ et de $\chi_{3,3}(\omega)$. La troisième partie est centrée sur l'interprétation des résultats de nos mesures.

Notons que dans ce chapitre les quantités q mesurées à la fin des expériences de vieillissement i.e. lorsque le système a atteint son état d'équilibre sont notées $q(t_{eq})$.

5.1 Du signal mesuré à N_{corr}

Les données présentées ici sont toutes issues de mesures réalisées sur du glycérol lors d'expériences de vieillissement simple. Elles ont été acquises en utilisant la technique du filtre en double T. Une analyse identique de la technique du pont de mesure à deux échantillons est réalisée dans le chapitre 3. Ici, nous expliquons comment déduire $N_{corr}(t_{age})$ à partir des tensions mesurées au troisième harmonique de la polarisation. Nous verrons que le calcul du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées à tout instant t_{age} est plus complexe que celui effectué à l'équilibre. Ensuite, la précision avec laquelle sont connues les différentes quantités intervenant dans le calcul sera discutée.

5.1.1 Calcul de $\chi_{3,3}(\omega, t_{age})$ à partir de la tension mesurée

La mesure de la réponse non linéaire $\chi_{3,1}(\omega)$ à la fréquence ω étant impossible hors équilibre (confère section 2.4.2.3), nous avons étudié la dépendance temporelle de la réponse non linéaire $\chi_{3,3}(\omega)$ à la fréquence 3ω lors d'expériences de vieillissement simple (confère section 1.3.1).

Dans le chapitre 2, les deux techniques de mesures développées pour mesurer $\chi_{3,3}(\omega)$ ont été présentées. La première utilise un filtre en double T et un seul échantillon, la seconde un pont de mesure à deux échantillons (confère sections 2.3.2.2 et 2.3.2.3). A l'équilibre, c'est à dire dans l'état liquide surfondu à $T > T_g$, la mesure de $\chi_{3,3}(\omega)$ peut se faire via ces deux techniques et les résultats obtenus sont parfaitement compatibles [120]. Notons toutefois, que la technique de mesure basée sur l'emploi d'un filtre à double T est plus lourde à mettre en œuvre que celle utilisant un pont de mesure à deux condensateurs car elle nécessite de répéter deux fois la mesure de la tension à 3ω . En effet, si le filtre en double T permet de s'affranchir des non linéarités de l'amplificateur d'entrée de la détection synchrone, il ne supprime pas la faible contribution, à la tension mesurée à 3ω , induite par la non linéarité $\delta V_{s,3\omega}$ de la source de tension. Cette tension spurieuse doit donc être mesurée indépendamment puis soustraite à la tension $V_{mesurée}^{échantillon}(3\omega)$ mesurée en présence de l'échantillon. La tension à 3ω est donc mesurée deux fois. La première mesure s'effectue en présence de l'échantillon avec le circuit de mesure présenté sur la figure 2.15. Ensuite, on répète la mesure avec le même circuit mais en remplaçant l'échantillon par une résistance ou une capacitance dont l'impédance est égale à celle de l'échantillon à 1ω . Cette procédure double le temps d'acquisition car les mesures de $\delta V_{s,3\omega}$ doivent être réalisées dans les mêmes conditions que celles de $V_{mesurée}^{échantillon}(3\omega)$. C'est pourquoi, les mesures réalisées à $T > T_g$ ont été acquises en utilisant un pont de mesure à deux échantillons.

Hors équilibre, lors d'une expérience de vieillissement simple, toutes les observables du système telle que l'impédance $Z(3\omega)$ des échantillons dépendent de t_{age} . Dans ce cas, la mesure de $\chi_{3,3}(\omega)$ via la technique du pont de mesure à deux échantillons est plus délicate que celle utilisant un filtre en double T. En effet, étant donné que les impédances montées en série avec les échantillons ne varient pas, il se peut que le pont de mesure à deux échantillons se déséquilibre lors de la trempe thermique si il y a la moindre dissymétrie dans les variations de température des deux échantillons. Or,

lors d'une trempe nous ne pouvons pas mesurer simultanément la tension à 3ω et le coefficient d'équilibrage du pont. De ce fait, il est préférable de ne travailler que sur un seul échantillon (ayant la plus petite épaisseur possible) et donc d'utiliser un filtre en double T. En effet, si cette technique de mesure est plus couteuse en temps, elle offre le grand avantage de pouvoir vraiment contrôler tous les paramètres intervenant dans le calcul de $\chi_{3,3}(\omega)$.

La valeur de $\chi_{3,3}(\omega)$ à un instant t_{age} donné sera notée $\chi_{3,3}(\omega, t_{age})$. La tension $V(3\omega, t_{age})$, induite par la réponse non linéaire $\chi_{3,3}(\omega, t_{age})$, mesurée en utilisant un filtre à double T, pour une valeur de tension source $V_s(1\omega)$ fixée, est donnée par (confère sections 2.3.2.2 et 2.4.2.2) :

$$V(3\omega, t_{age}) = \frac{V_{\text{échantillon}}^{\text{mesurée}}(3\omega, t_{age})}{\alpha_{\text{échantillon}}(t_{age})} - \frac{V_{\text{Z morte}}^{\text{mesurée}}(3\omega)}{\alpha_{\text{Z morte}}} \quad (5.1)$$

avec :

- $V_{\text{échantillon}}^{\text{mesurée}}(3\omega, t_{age})$ la tension mesurée en présence de l'échantillon ;
- $\alpha_{\text{échantillon}}(t_{age}) = \frac{V_{\text{échantillon}}^{\text{mesurée}}(3\omega, t_{age})}{V_s(3\omega)}$ le coefficient d'atténuation du circuit de mesure en présence de l'échantillon ;
- $V_{\text{Z morte}}^{\text{mesurée}}(3\omega) \propto \delta V_{s,3\omega}$ la tension mesurée en remplaçant l'échantillon par une impédance dite morte (résistance ou capacitance purement linéaire) dont la valeur est proche de celle de l'échantillon à 1ω ;
- $\alpha_{\text{Z morte}} = \frac{V_{\text{Z morte}}^{\text{mesurée}}(3\omega)}{V_s(3\omega)}$ le coefficient d'atténuation du circuit de mesure en présence de l'impédance morte.

Les rapports d'atténuation α se mesurent simplement en appliquant une tension source $V_s(t) = V \cos(3\omega t)$, notée $V_s(3\omega)$, d'amplitude connue et en mesurant la tension de sortie du circuit de mesure à l'harmonique un. Lorsque le circuit de mesure contient l'échantillon, le coefficient d'atténuation varie avec t_{age} car il dépend de l'impédance de l'échantillon à 3ω . De ce fait, la tension $V(3\omega, t_{age})$ résulte de la soustraction complexe d'un terme constant à un terme dépendant de l'âge du système.

D'autre part, la tension $V(3\omega, t_{age})$ est reliée au troisième harmonique du courant $\mathcal{I}(3\omega, t_{age})$ traversant le condensateur par la relation :

$$V(3\omega, t_{age}) = \frac{\mathcal{I}(3\omega, t_{age})}{Y(3\omega, t_{age})} \quad (5.2)$$

où $Y(3\omega, t_{age})$ est l'admittance de l'échantillon à 3ω . Elle vaut : $Y(3\omega, t_{age}) = \frac{1}{Z(3\omega, t_{age})} = \frac{1}{R(3\omega, t_{age})} + i3\omega C(3\omega, t_{age})$. Mesurer le vieillissement de la tension $V(3\omega, t_{age})$ et de l'impédance à 3ω de l'échantillon $Z(3\omega, t_{age})$ permet donc de calculer la valeur du troisième harmonique du courant $\mathcal{I}(3\omega)$ à chaque instant t_{age} donné.

Or, d'après le calcul mené à la section 2.1.1.2, nous savons que pour un condensateur de surface S et d'épaisseur e auquel on applique une tension V_{appl} , $\mathcal{I}(3\omega, t_{age})$ s'écrit :

$$\mathcal{I}(3\omega, t_{age}) = -i\frac{3}{4}\epsilon_0 S \omega \chi_{3,3}(\omega, t_{age}) \left(\frac{V_{appl}(1\omega, t_{age})}{e} \right)^3 \quad (5.3)$$

Notons que lors d'une expérience de vieillissement simple, la tension V_{appl} , qui est la tension mesurée aux bornes de l'échantillon, varie avec t_{age} car elle dépend de l'impédance de l'échantillon à 1ω .

Nous déduisons des équations 5.2 et 5.3 l'expression reliant $\chi_{3,3}(\omega, t_{age})$ à $\mathcal{I}(3\omega, t_{age})$ et donc aux tensions mesurées $V_{mesurée}^{échantillon}(3\omega, t_{age})$ et $V_{mesurée}^{Zmorte}(3\omega)$:

$$\chi_{3,3}(\omega, t_{age}) = i \frac{4}{3} \frac{\mathcal{I}(3\omega, t_{age})}{\epsilon_0 \omega S} \left(\frac{e}{V_{appl}(1\omega, t_{age})} \right)^3 \quad (5.4)$$

avec

$$\mathcal{I}(3\omega, t_{age}) = \frac{1}{Z(3\omega, t_{age})} \left(\frac{V_{mesurée}^{échantillon}(3\omega, t_{age})}{\alpha_{échantillon}(t_{age})} - \frac{V_{mesurée}^{Zmorte}(3\omega)}{\alpha_{Zmorte}} \right) \quad (5.5)$$

Pour déterminer la valeur de $\chi_{3,3}(\omega, t_{age})$ à un instant t_{age} donné, il est donc nécessaire de mesurer la dépendance en temps des quatre quantités complexes suivantes : $V_{mesurée}^{échantillon}(3\omega, t_{age})$, $\alpha_{échantillon}(t_{age})$, $Z(3\omega, t_{age})$ et $V_{appl}(1\omega, t_{age})$. Pour ce faire, il faut réaliser quatre expériences de vieillissement simple identiques c'est à dire quatre trempes thermiques identiques. Cela nécessite une bonne régulation en température de la cellule de mesure. La qualité de cette dernière a été discutée à la section 2.2.3.2. Des exemples de mesures de $V_{mesurée}^{échantillon}(3\omega, t_{age})$ et de $Z(3\omega, t_{age})$ ont été présentés dans les sections 2.4.2.2 et 2.4.1. Des mesures de $\alpha_{échantillon}(t_{age})$ et $V_{appl}(1\omega, t_{age})$ seront présentées à la section 5.1.3. Cela permettra de discuter la précision avec laquelle les quantités intervenant dans le calcul de $\chi_{3,3}(\omega, t_{age})$ sont connues. La question de la mesure du spurieux source sera aussi traitée.

5.1.2 De la tension mesurée à $N_{corr;3,3}(t_{age})\tilde{H}(\omega\tau_\alpha(t_{age}))$

A partir de la relation 5.4 et de celle proposée par Bouchaud et Biroli [1] reliant la susceptibilité diélectrique non linéaire χ_3 au nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} , nous pouvons relier N_{corr} aux résultats de nos mesures. Comme nous l'avons vu dans la section 1.5.3.2, la prédiction théorique de Biroli et Bouchaud doit être réécrite sous une forme simplifiée pour pouvoir être applicable à l'étude du vieillissement simple des verres structuraux dans des conditions expérimentales standards. En effet, ces dernières impliquent que la trempe et la mesure ne soient pas instantanées et que $\log(t_{age}/\tau_0)$ ne soit pas très différent de $\log(\tau_\alpha^{eq}/\tau_0)$ où τ_0 est le temps de relaxation microscopique du système et τ_α^{eq} est le temps de relaxation structural du système à l'équilibre à la température $T_{final} < T_g$. Cela signifie que dans des conditions expérimentales standards, les observables du système vieillissent i.e. évoluent avec l'âge du système puis *atteignent leurs valeurs d'équilibre et restent constantes*. L'étude ne porte donc pas sur le régime vieillissant « pur » (confère section 1.5.3.2) mais sur l'enchevêtrement des régimes vieillissant « pur » et de recherche d'un état d'équilibre proche. Or, ce type d'étude est très difficile à décrire de manière théorique. En accord avec Biroli et Bouchaud, nous écrivons donc la relation liant $\chi_{3,3}(\omega, t_{age})$ à $N_{corr;3,3}(t_{age})$ sous la forme :

$$\chi_{3,3}(\omega, t_{age}) \approx \frac{\epsilon_0 (\chi_s(t_{age}))^2 a^3}{k_B T_{eff}} N_{corr;3,3}(t_{age}) \tilde{H}(\omega\tau_\alpha(t_{age})) \quad (5.6)$$

avec :

- ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide ;
- $\chi_s(t_{age})$ la susceptibilité linéaire statique qui dépend de l'âge du système puisque la susceptibilité diélectrique linéaire $\chi_1(\omega)$ en dépend aussi ;
- a^3 le volume moléculaire ;
- k_B la constante de Boltzmann ;
- T_{eff} la température effective (ce concept a été défini à la section 1.3.4) ;
- $\tilde{H}(\omega\tau_\alpha(t_{age}))$ une fonction d'échelle inconnue supposée avoir une forme piquée en fréquence. $\tilde{H}(\omega\tau_\alpha(t_{age}))$ pourrait être un peu différente (à priori) de la fonction d'échelle à l'équilibre $H(\omega\tau_\alpha(T))$ déjà introduite pour les mesures à $T > T_g$. Remarquons que cette fonction complexe contient des facteurs numériques inconnus ;
- $\tau_\alpha(t_{age})$ le temps de relaxation structural qui peut être déterminé à partir de l'étude du vieillissement simple de la susceptibilité diélectrique linéaire $\chi_1(\omega)$.

Remarquons que la température effective dépend elle aussi de l'âge du système. Sa mesure est difficile car elle nécessite la mise en œuvre d'une expérience spécifique très délicate (confère section 1.3.4). De plus, à notre connaissance, il n'existe pas de modèles théoriques permettant de la calculer avec précision pour les liquides moléculaires dans le régime de nos expériences. Nous n'avons donc pu ni mesurer sa dépendance temporelle, ni la calculer. Notons toutefois que d'après les mesures réalisées par Grigera et Israeloff [60] sur du glycérol et Buisson *et al* [77] sur du polycarbonate, pour des valeurs de T_{final} de l'ordre de $0.90 - 0.98T_g$, la violation du théorème de fluctuation-dissipation est beaucoup plus faible lors de trempes lentes ($\sim 2 - 4K.min^{-1}$) que lors de trempes rapides ($\sim 50K.min^{-1}$). En particulier, les résultats obtenus par Grigera et Israeloff [60] présentés à la section 1.3.4 (voir figure 1.20), montrent que pour une vitesse de trempe d'environ $1K.min^{-1}$ et $T_{final} \approx 0.92T_g$ la violation est seulement de moins de 3%, 2000s après avoir passé T_g . Nos conditions expérimentales étant proches de celles de Grigera et Israeloff (voir section 5.1.3.1), nous pouvons raisonnablement supposer que la température effective de notre échantillon n'excède la température du thermostat que de quelques degrés au début de nos expériences de vieillissement simple. De ce fait, le pourcentage de variation de la température effective devrait être faible devant celui du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées $N_{corr}(t_{age})$.

Dans ces conditions, le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées $N_{corr}(t_{age})$ peut donc être calculé à partir des mesures réalisées en utilisant des filtres à double T :

$$N_{corr;3,3}(t_{age})\tilde{H}(\omega\tau_\alpha(t_{age})) \approx i\frac{4}{3}\frac{e^3}{(\epsilon_0)^2(\chi_s(t_{age}))^2a^3S}\frac{k_BT_{eff}}{\omega}\frac{\mathcal{I}(3\omega, t_{age})}{(V_{appl}(1\omega, t_{age}))^3} \quad (5.7)$$

Pour l'analyse des résultats de nos mesures, nous utiliserons la notion de susceptibilité diélectrique non linéaire adimensionnée. Elle est notée $X_{3,3}(t_{age})$ et est donnée par la formule suivante :

$$X_{3,3}(\omega, t_{age}) = \frac{\chi_{3,3}(\omega, t_{age})}{\frac{\epsilon_0(\chi_s(t_{age}))^2a^3}{k_BT_{eff}}} \quad (5.8)$$

Notons que selon la prédiction théorique de Bouchaud et Biroli et d'après l'équation 5.6, $X_{3,3}(t_{age})$ est égal au produit $N_{corr;3,3}(t_{age})\tilde{H}(\omega\tau_\alpha(t_{age}))$. Comme nous ne connaissons pas les dépendances temporelles exactes de T_{eff} et de $\chi_s(t_{age})$, nous présenterons nos

résultats en terme de susceptibilité diélectrique non linéaire adimensionnée multipliée par la quantité $\frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}}$ avec χ_s^{eq} la valeur de la susceptibilité linéaire statique à l'équilibre à $T = T_{final}$.

Soulignons que nous pouvons estimer la valeur de $\frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}}$ en $t_{age} = 100s$ (confère section 5.3.2) et donc déterminer la borne supérieure de son pourcentage d'augmentation au cours des expériences de vieillissement simple. Cette dernière étant faible, nous pouvons espérer que la croissance de $N_{corr}(t_{age})$ avec l'âge du système puisse être mise en évidence.

5.1.3 Précision de la mesure et des paramètres

Les mesures de $\chi_{3,3}(\omega)$ hors équilibre ont été acquises avec un condensateur de $8.25\mu m$ d'épaisseur constitué de deux électrodes en acier maintenues espacées par une couronne de mylar. Deux séries de mesures ont été réalisées. La première série de mesures, nommée série A, a été effectuée lors de trempes thermiques de $T_{initial} = 196K$ à $T_{final,A} = 180.17K$ et la seconde, appelée série B, lors de trempes de $T_{initial} = 196K$ à $T_{final,B} = 182.66K$. Pour chacune de ces deux séries de mesures, cinq fréquences ont été étudiées. A chacune de ces cinq fréquences, nous avons mesuré, pour une valeur de $V_s(1\omega)$ donnée, les sept quantités complexes suivantes : $V_{\text{échantillon}}^{\text{mesurée}}(3\omega, t_{age})$, $\alpha_{\text{échantillon}}(t_{age})$, $V_{\text{mesurée}}^{Z\text{ morte}}(3\omega)$, $\alpha_{Z\text{ morte}}$, $V_{appl}(1\omega, t_{age})$, $Z(3\omega, t_{age})$ et $\chi_1(\omega, t_{age})$. Les six premières quantités interviennent explicitement dans le calcul de $\chi_{3,3}(\omega, t_{age})$ (confère équations 5.4 et 5.5). A la section 5.3.1, nous verrons que, pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux, l'étude de $\chi_1(\omega, t_{age})$ est primordiale car elle permet de déterminer le temps de relaxation $\tau_\alpha(t_{age})$ du système à tout instant t_{age} donné.

Après avoir discuté de la précision de la mesure des quantités dépendant de l'âge du système, nous aborderons celle des quantités constantes nommées paramètres.

5.1.3.1 Précision de la mesure

Après avoir exposé les conditions expérimentales dans lesquelles ont été effectuées nos mesures, nous présenterons des mesures de $\alpha_{\text{échantillon}}(t_{age})$ et $V_{appl}(1\omega, t_{age})$.

Conditions expérimentales

Procédure de trempe Nous avons réalisé 25 trempes thermiques identiques pour chacune des deux séries de mesures A et B. Lors de ces trempes, le système est amené de la température $T_{initial} = 196K > T_g$ à la température $T_{final} = T_{final,A} \approx 0.96T_g$ ou $T_{final,B} \approx 0.97T_g$ en environ $2000s$ sans qu'aucun undershoot ou overshoot ne soit observé. La vitesse de trempe est de l'ordre de $0.5K.min^{-1}$ ($1.5K.min^{-1}$ à T_g). L'origine des temps t_{age} est prise à l'instant où la température du thermostat T est équilibrée à la température T_{final} (confère figure 5.1a). Notons qu'ensuite la température T est régulée à mieux que

0.1K près (se reporter à la section 2.2.3.2 et à la figure 2.10). Pendant chaque trempe, une tension alternative de fréquence angulaire $\omega_{travail}$ et de valeur efficace constante est appliquée à l'échantillon. Enfin, entre chaque trempe, l'échantillon est réchauffé au-dessus de T_g pendant plusieurs heures pour réinitialiser son histoire thermique.

Pour $T_{final} = T_{final,A}$, le système s'équilibre en environ $1.3 \times 10^5 s$ soit 36h. Notons que pour $T_{final} = T_{final,B}$, le système atteint son état d'équilibre en seulement $2 \times 10^4 s$ environ soit moins de 6h. Les expériences prennent donc moins de temps pour la série B que pour la série A.

Protocole de mesure A la section 2.3.1.2, nous avons vu qu'à une fréquence donnée, la valeur de la tension source spurieuse $\delta V_{s,3\omega}$ dépend fortement de la valeur de la tension délivrée par la source à 1ω $V_s(1\omega)$. Ainsi, à une fréquence donnée, le module de ce spurieux présente une alternance de minima et de maxima (voir figure 2.11). Soulignons que la position de ces minima dépend finement de la fréquence. Comme pour chaque fréquence angulaire $\omega_{travail}$ nous n'étudions la réponse du glycérol que pour une seule valeur efficace de $V_s(1\omega)$, nous la choisissons de manière à ce qu'elle corresponde à un minimum de $\delta V_{s,3\omega}$ et qu'elle soit au moins égale à $23V_{rms}$. Ensuite, nous ajustons les valeurs des résistances du pont diviseur de tension de l'adaptateur d'impédance (confère section 2.3.1.2) afin de maximiser le rapport signal sur bruit. Enfin, nous réalisons plusieurs trempes successives afin de mesurer la dépendance temporelle de toutes les quantités non constantes intervenant dans le calcul de $X_{3,3}(\omega, t_{age})$. Notons que la tension appliquée à l'échantillon $V_{appl}(1\omega, t_{age})$ aurait pu être calculée à partir de $Z(1\omega, t_{age})$ à condition de prendre en compte les valeurs des impédances des composants du filtre en double T. Nous avons préféré mesurer $V_{appl}(1\omega, t_{age})$ puis vérifier que les résultats obtenus sont en bon accord avec les calculs théoriques, ce qui est le cas.

Enfin, soulignons que nous avons effectué des expériences de vérification des valeurs de $X_{3,3}(\omega, t_{eq})$ obtenues à la fin des expériences de vieillissement simple. Pour ce faire, nous avons réalisé deux séries de mesures sur système équilibré à $T_{final} = T_{final,A}$ et $T_{final,B}$. Pour chacune de ces séries de mesures, nous avons successivement mesuré la réponse du glycérol aux différentes fréquences de travail pour des valeurs efficaces de $V_s(1\omega)$ comprises entre 14 et $26V_{rms}$. De plus, la stabilité de $V_{échantillon}^{mesurée}(3\omega)$ en fonction du temps a été étudiée. Ainsi, nous avons pu vérifier que les valeurs de $X_{3,3}(\omega, t_{eq})$ déduites des expériences de vieillissement simple étaient en bon accord avec celles mesurées à l'équilibre sur une large gamme de tension.

Fréquences de travail La source de tension que nous utilisons à une faible distorsion harmonique totale. La gamme de fréquence accessible s'étend de $10mHz$ à $200kHz$. A la température de transition vitreuse T_g , le temps de relaxation structural du glycérol vaut 100s, sa fréquence de relaxation $f_\alpha = \frac{1}{2\pi\tau_\alpha}$ est donc égale à $1.59mHz$. De ce fait, à $T = T_{final}$, la fréquence de relaxation f_α est inférieure à la plus petite fréquence mesurable. Nos mesures ont donc été réalisées à des fréquences angulaires $\omega_{travail} > \omega_\alpha$. Nous n'avons donc pas pu mesurer le vieillissement de $\chi_1(\omega)$ et de $\chi_{3,3}(\omega)$ autour de leurs pics en fréquence. Les mesures ont été réalisées dans la zone où $\chi_1(\omega)$ et $\chi_{3,3}(\omega)$ décroissent. Or, plus le glycérol vieillit, plus son temps de relaxation structural τ_α augmente. Cela

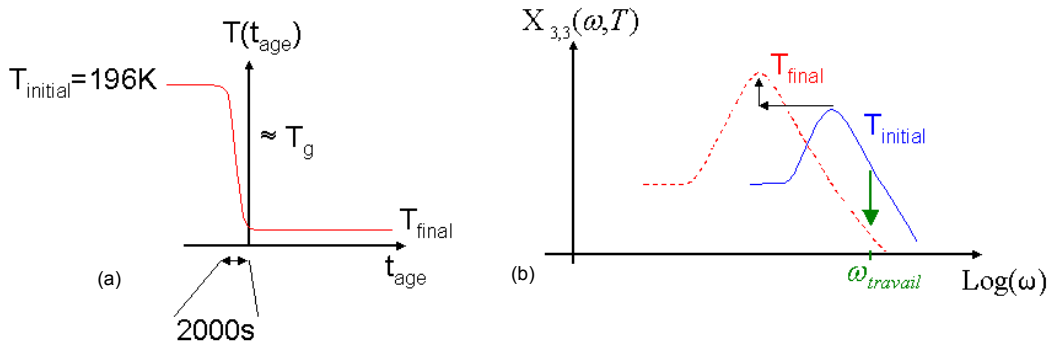


FIGURE 5.1 – **Principe des expériences de vieillissement simple.** La figure a schématise la procédure de trempe. L'origine des temps t_{age} est prise à l'instant où la température du thermostat T est équilibrée à la température T_{final} . La figure b illustre le fait que durant le vieillissement le temps de relaxation structural τ_α du glycérol augmente ce qui a pour effet de décaler le spectre de $\chi_{3,3}(\omega)$ vers les basses fréquences angulaires. C'est pourquoi la valeur de $X_{3,3}(\omega, t_{age})$ mesurée à $\omega_{travail} > \omega_\alpha$ diminue quand t_{age} augmente (ce comportement est symbolisé par la flèche verte).

signifie que plus t_{age} augmente, plus les spectres de $\chi_1(\omega)$ et $\chi_{3,3}(\omega)$ se décalent vers les basses fréquences. Cet effet a déjà été discuté pour $\chi_1(\omega)$ dans la section 1.3.2.2 (se reporter à la figure 1.18). Dans le cas de $\chi_{3,3}(\omega)$, nous nous attendons à ce que son spectre se décale vers les basses fréquences et que sa valeur maximale augmente notablement (voir figure 5.1b). Mesurer à $\omega_{travail} > \omega_\alpha$ le vieillissement de $\chi_1(\omega)$ et de $\chi_{3,3}(\omega)$ consiste donc à étudier la décroissance de ces deux quantités quand t_{age} augmente.

Afin d'étudier le vieillissement du glycérol dans le régime α et de pouvoir comparer nos données à celles acquises à $T = 194.0K$, nous avons choisi de travailler aux cinq fréquences suivantes : $12mHz$, $36mHz$, $106mHz$, $1.102Hz$ et $11Hz$. Lors de la mesure de $V_{mesurée}^{échantillon}(3\omega, t_{age})$, pour les deux fréquences les plus basses, la constante de temps est de $300s$, pour les autres elle vaut $100s$. De ce fait, nous ne pouvons pas mesurer le vieillissement de $\chi_{3,3}(\omega, t_{age})$ lors des premières minutes qui suivent la trempe. Le choix fait pour définir l'origine des temps t_{age} paraît donc raisonnable.

Résultats obtenus

A la section 2.4.1, nous avons vu que les mesures de $\chi_1(\omega, t_{age})$ et de $\chi_1(3\omega, t_{age})$ (qui permet de calculer $Z(3\omega, t_{age})$) sont très précises (confère figure 2.18). En fait, la précision de la mesure est limitée par la digitalisation liée au principe de fonctionnement de la détection synchrone.

Les figures 5.2 et 5.3 présentent les modules (en noir) et les phases (en bleu) de $V_{appl}(1\omega, t_{age})$ et $\alpha_{échantillon}(t_{age})$. Ces données brutes (i.e. non moyennées en temps) ont été acquises lors de trempes thermiques de $T_{initial}$ à $T_{final,A}$ à la fréquence de travail $f_{travail} = 106mHz$. La tension appliquée à l'échantillon $V_{appl}(1\omega, t_{age})$ et le coefficient d'atténuation $\alpha_{échantillon}(t_{age})$ varient peu au cours de la trempe, et ce quelque soit la

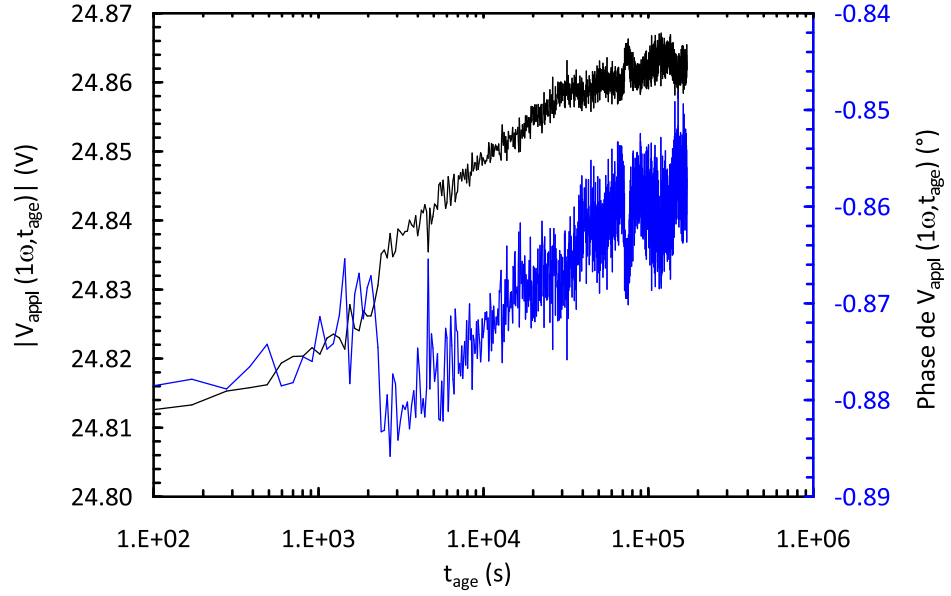


FIGURE 5.2 – **Mesure de $V_{appl}(1\omega, t_{age})$ lors d'une trempe à $T_{final,A}$ à la fréquence $f_{travail} = 106mHz$.** La ligne noire symbolise le module porté sur l'axe de gauche et la ligne bleue la phase portée sur l'axe de droite. Le bruit est très inférieur à 1%.

fréquence de travail. Typiquement, leurs phases évoluent de moins de 5° tandis que leurs modules changent de moins de 7%. Comme l'impédance de l'échantillon augmente avec t_{age} , $V_{appl}(1\omega, t_{age})$ augmente et $\alpha_{\text{échantillon}}(t_{age})$ diminue. Les mesures de ces deux quantités sont très précises : ces quantités sont connues à bien moins d'un pourcent près.

La quantité complexe qui varie le plus est bien entendu la tension mesurée en présence de l'échantillon $V_{\text{mesurée}}^{\text{échantillon}}(3\omega, t_{age})$ (confère figure 2.22). Sa phase varie peu : typiquement moins de 12° . Par contre son module diminue d'environ 30 à 60% selon les fréquences. Ce signal étant induit par la réponse non linéaire $\chi_{3,3}(\omega, t_{age})$, nous en déduisons que cette dernière évolue avec t_{age} . Nous pouvons estimer que, dans les cas les moins favorables, l'erreur relative sur le module de $V_{\text{mesurée}}^{\text{échantillon}}(3\omega, t_{age})$ est de $\pm 7\%$ et que la phase est déterminée à $\pm 9^\circ$ près (sur les données brutes i.e. avant toute moyenne temporelle). La précision des mesures à $T < T_g$ est donc moins bonne que celle des mesures à $T > T_g$ (confère section 3.1.3.1).

5.1.3.2 Précision avec laquelle sont connus les paramètres

Nous allons maintenant discuter de la précision avec laquelle sont connus la surface S , le volume moléculaire a^3 , l'épaisseur e ainsi que le spurious source.

Surface Le bon accord entre les différentes séries de mesures réalisées à $T > T_g$ montre que l'éventuelle erreur commise est négligeable.

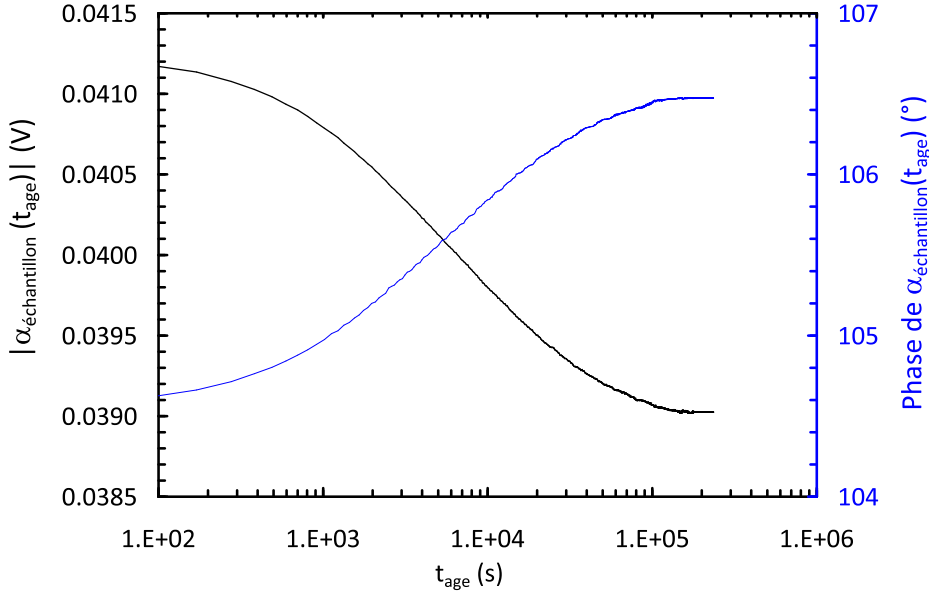


FIGURE 5.3 – *Mesure de $\alpha_{\text{échantillon}}(t_{\text{age}})$ lors d'une trempe à $T_{\text{final},A}$ à la fréquence $f_{\text{travail}} = 106\text{mHz}$. La ligne noire symbolise le module porté sur l'axe de gauche et la ligne bleue la phase portée sur l'axe de droite. Le bruit est très inférieur à 1%.*

Volume moléculaire Lors du dépouillement des mesures acquises à $T > T_g$, nous l'avons calculé à partir des mesures de densité [139] en fonction de la température. Ainsi, nous avons pu remarquer que le volume moléculaire a^3 varie très faiblement avec la température : a^3 diminue d'environ 2% entre 194K et 225.2K. Lors de nos expériences de vieillissement simple, la température fictive du système (définie à la section 1.3.5) varie de moins de trois degrés (confère section 5.3.1). De ce fait, la variation du volume moléculaire avec l'âge du système est négligeable.

Epaisseur Dans le chapitre 3, nous avons vu que l'épaisseur e du condensateur est le paramètre le plus délicat à déterminer. Pour $T > T_g$, elle est calculée à 3% près à partir des mesures de la capacité équivalente à basse fréquence $C(\omega \rightarrow 0)$ des échantillons. Aux températures T_{final} auxquelles nous avons travaillé, nos appareils de mesure ne nous permettaient pas d'atteindre la gamme de fréquence à laquelle $C(\omega \rightarrow 0)$ est mesurable car la fréquence de relaxation f_α du système était elle-même inférieure à la plus petite fréquence mesurable (confère figure 5.4). Cependant, d'après les mesures réalisées à $T > T_g$, il est raisonnable de penser que la valeur de l'épaisseur ne dépend pas de la température. Cette dernière a donc été mesurée à $T > T_g$ et la même valeur a été utilisée pour dépouiller les séries de mesures A et B. Soulignons que l'épaisseur ne varie pas durant la trempe thermique car l'effet des dilatations thermiques sont négligeables.

Spurieux source Lors de mesures utilisant un filtre en double T, la tension spurieuse $\delta V_{s,3\omega}$ est le paramètre le plus important à déterminer. Comme aux fréquences et aux températures T_{final} auxquelles nous avons travaillé l'impédance de l'échantillon provient

principalement de sa partie capacitive, nous avons mesuré $V_{\text{mesurée}}^{Z_{\text{morte}}}(3\omega) \propto \delta V_{s,3\omega}$ en remplaçant l'échantillon par une capacitance dont la valeur est égale à l'impédance de l'échantillon à 1ω à $T = T_{\text{final}}$. Notons toutefois que le rapport $\frac{V_{\text{mesurée}}^{Z_{\text{morte}}}(3\omega)}{\alpha_{Z_{\text{morte}}}}$ intervenant dans l'équation 5.1 ne dépend pas de la valeur de l'impédance utilisée. Nous nous sommes placés dans des conditions les plus proches possibles de celles des mesures réalisées sur l'échantillon afin de nous assurer qu'aucun effet complexe ne nous a échappé. De plus, nous avons vérifié que le spurious source a des valeurs reproductibles en fréquence et en tension. Enfin, sa stabilité en fonction du temps a été étudiée (confère section 2.3.1.2 et figure 2.12) et sa valeur moyenne a été calculée sur environ 2000s. L'erreur commise sur $V_{\text{mesurée}}^{Z_{\text{morte}}}(3\omega)$ est donc faible. L'erreur commise sur le coefficient d'atténuation du circuit de mesure en présence de l'impédance morte $\alpha_{Z_{\text{morte}}}$ est elle négligeable.

Conclusion La plupart des erreurs commises sont négligeables devant celle liée au bruit de la tension mesurée en présence de l'échantillon $V_{\text{mesurée}}^{\text{échantillon}}(3\omega, t_{\text{age}})$.

Calcul de $X_{3,3}(\omega, t_{\text{age}})$ $\frac{(\chi_s(t_{\text{age}}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{eff}}}$ Le calcul est réalisé à partir des dépendances temporelles non moyennées de $V_{\text{mesurée}}^{\text{échantillon}}(3\omega, t_{\text{age}})$, $\alpha_{\text{échantillon}}(t_{\text{age}})$, $V_{\text{appl}}(1\omega, t_{\text{age}})$ et $Z(3\omega, t_{\text{age}})$. Pour ce faire, nous interpolons les données afin de déterminer les valeurs de ces quantités pour toutes les valeurs de t_{age} auxquelles $V_{\text{mesurée}}^{\text{échantillon}}(3\omega, t_{\text{age}})$ a été mesuré. Dans les cas les moins favorables, l'erreur sur le module de $X_{3,3}(\omega, t_{\text{age}})$ $\frac{(\chi_s(t_{\text{age}}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{eff}}}$ est de $\pm 7\%$ tandis que la phase est déterminée à $\pm 9^\circ$ près. Afin de faciliter l'interprétation, nous lisons les résultats bruts obtenus en effectuant des moyennes par blocs : chaque bloc s'étend sur une durée de $\pm 10\%$ de l'âge considéré ; plus t_{age} augmente, plus le bloc est grand ce qui permet d'améliorer la précision des points à mesure que l'âge augmente. Contrairement à la moyenne glissante, cette méthode présente l'avantage de n'utiliser chaque donnée mesurée qu'une seule fois. Les blocs sont contigus en temps les uns aux autres. Soulignons que nous avons vérifié que les valeurs moyennées de $X_{3,3}(\omega, t_{\text{age}})$ $\frac{(\chi_s(t_{\text{age}}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{eff}}}$ ainsi obtenues passent bien « au milieu » des résultats bruts.

Notons que dans la suite, tous les résultats présentés ont été moyennés par blocs.

5.2 Vieillissement simple de $\chi_1(\omega)$ et de $\chi_{3,3}(\omega)$

Dans un premier temps, les valeurs des fréquences de relaxation du système à l'équilibre à $T = T_{\text{final}}$ ainsi que celle de la température de transition vitreuse seront calculées. Ensuite, les principales caractéristiques du vieillissement simple de $\chi_1(\omega)$ et de $\chi_{3,3}(\omega)$ seront exposées. Afin de les illustrer, des mesures acquises pour $T_{\text{final}} = T_{\text{final},A}$ seront présentées. Remarquons que des résultats similaires ont été obtenus pour $T_{\text{final}} = T_{\text{final},B}$.

5.2.1 Détermination de f_α^{eq} et de T_g

Pour exploiter les résultats expérimentaux, il est nécessaire de connaître avec précision les valeurs des fréquences de relaxation structurales f_α^{eq} du système équilibré à

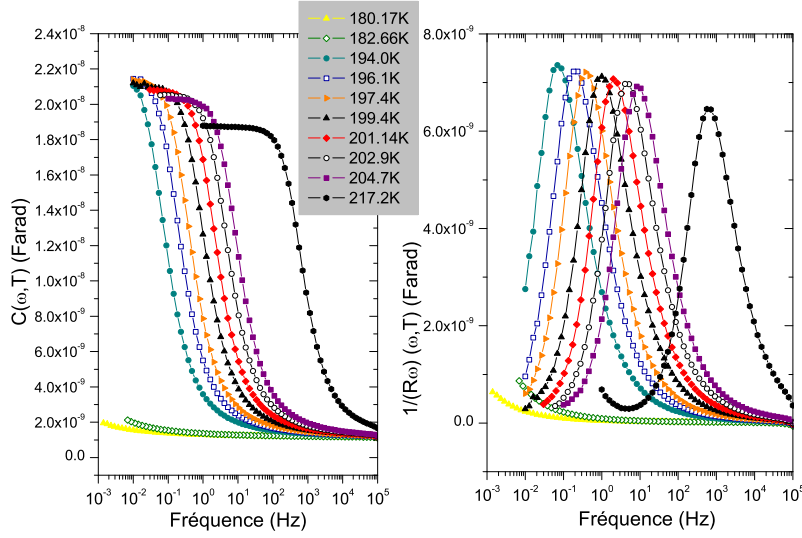


FIGURE 5.4 – *Dépendance en fréquence de $C(\omega)$ et de $1/(R\omega)$ à différentes températures, C étant la capacité et R la résistance équivalente de l'échantillon de $8.25\mu\text{m}$ d'épaisseur. Toutes les données ont été prises à l'équilibre. La fréquence de relaxation f_α correspond au maximum de $\chi_1''(\omega) = \epsilon''(\omega) \propto 1/(R\omega)$. A $T < T_g$, f_α^{eq} est inférieure à la plus petite fréquence mesurable. Les symboles sont communs aux deux graphes.*

$T = T_{final}$ ainsi que celle de la température de transition vitreuse T_g . Pour ce faire, nous avons ajusté une loi de type Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) sur les valeurs de τ_α mesurées à $T > T_g$. Rappelons que la fréquence de relaxation $f_\alpha = \frac{1}{2\pi\tau_\alpha}$ correspond au maximum de $\chi_1''(\omega) = \epsilon''(\omega) \propto 1/(R\omega)$. La figure 5.4 représente les mesures de $\chi_1(\omega)$ réalisées à l'équilibre à $T > T_g$ et $T < T_g$ sur l'échantillon de $8.25\mu\text{m}$ d'épaisseur. Les données sont présentées en terme de capacité $C(\omega)$ et de résistance équivalente $R(\omega)$. Nous pouvons observer qu'à $T < T_g$, la fréquence de relaxation f_α^{eq} est inférieure à la plus petite fréquence mesurable.

Les valeurs de τ_α déduites des courbes de $1/(R\omega)$ présentées sur la figure 5.4 sont reportées sur la figure 5.5. Notons que τ_α est estimé à 3% près. La ligne en pointillés verts représente l'ajustement de ces valeurs par une loi VFT : $\tau_\alpha = \tau_0 \exp \frac{DT_{VFT}}{T - T_{VFT}}$ avec $\tau_0 = 7.696 \times 10^{-16} \text{s}$, $D = 18.968$ et $T_0 = 126.581 \text{K}$. L'extrapolation de cette loi à $T < T_g$ donne $f_\alpha^{eq}(T_{final,A}) = 7.21 \times 10^{-6}$ et $f_\alpha^{eq}(T_{final,B}) = 5.27 \times 10^{-5}$. De plus, en définissant T_g comme la température à laquelle le temps de relaxation vaut 100s, nous obtenons $T_g = 187.51 \text{K}$. Remarquons que les valeurs citées dans ce paragraphe sont similaires à celles déterminées par Leheny [6] et Lunkenheimer [7].

5.2.2 Etude du vieillissement simple de $\chi_1(\omega)$

Amplitude de relaxation La figure 5.6 présente les vieillissements simples de $1 + \chi_1'(\omega, t_{age}) = \epsilon'(\omega, t_{age})$ et de $\chi_1''(\omega, t_{age}) = \epsilon''(\omega, t_{age})$ mesurés à 6 fréquences différentes.

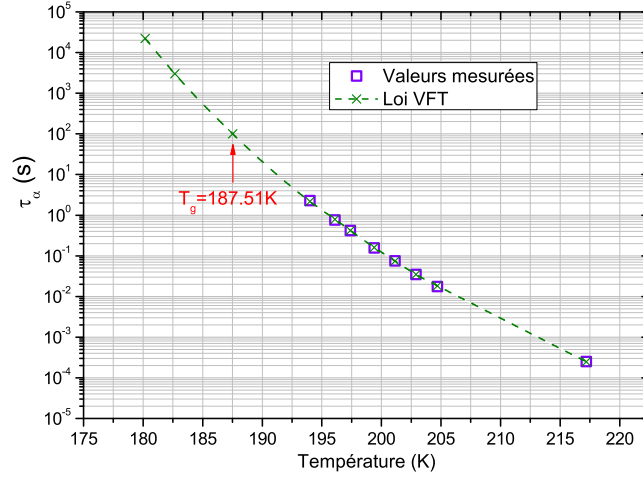


FIGURE 5.5 – **Dépendance en température du temps de relaxation structural τ_α et extrapolation des données à $T < T_g$.** Les carrés creux violets symbolisent les valeurs de τ_α déduites des mesures de la partie imaginaire $\chi_1''(\omega, T)$ de la susceptibilité diélectrique linéaire à $T > T_g$. La ligne en pointillés verts représente l'ajustement de ces valeurs par une loi de type Vogel-Fulcher-Tamman (VFT). Les croix vertes symbolisent les valeurs de τ_α déduites de cette loi. L'extrapolation de cette loi à $T < T_g$ donne $f_\alpha^{eq}(T_{final,A}) = 7.21 \times 10^{-6}$ et $f_\alpha^{eq}(T_{final,B}) = 5.27 \times 10^{-5}$.

Comme attendu, plus la fréquence augmente, plus l'amplitude des relaxations $\Delta\epsilon''/\epsilon_{eq}''$ et $\Delta\epsilon'/\epsilon_{eq}'$ diminuent (confère section 1.3.2.2). De même, l'amplitude de la relaxation de ϵ'' est plus importante que celle de ϵ' .

Temps d'équilibration La figure 5.7 représente la relaxation de $\chi_1''(t_{age})$ à deux fréquences différentes. Les mesures sont portées en fonction de t_{age}/τ_α^{eq} où $\tau_\alpha^{eq} = \tau_\alpha(t_{eq})$ est le temps de relaxation structural du système à l'équilibre à $T = T_{final}$. Nous observons que χ_1'' atteint sa valeur d'équilibre au bout de $t_{age} \approx 6\tau_\alpha^{eq}$. Notons que ce résultat est indépendant de la fréquence et de T_{final} . A la section 1.3.2.2, nous avons vu que les mesures de Leheny *et al* pour $T_{final} = 180.1K$ s'équilibrent en environ $10\tau_\alpha(t_{eq})$. Cette différence provient du fait que les valeurs de τ_α^{eq} à une température donnée ne sont pas identiques car nous n'avons pas exactement les mêmes valeurs de D , T_{VFT} et τ_0 .

Recherche d'une courbe maîtresse D'après Leheny *et al* [6], il n'est pas possible de ramener les courbes de la figure 5.6 à deux courbes maîtresses ne dépendant que de ωt_{age} (contrairement à ce qui se passe pour les verres de spins). Nous avons voulu vérifier ce résultat. Pour ce faire, nous avons porté la quantité $\chi_1''(t_{age}) - \chi_1''(t_{eq})$ en fonction de ωt_{age} (se reporter à la figure 5.8). Les différentes courbes ne se superposent pas. C'est aussi le cas de celles donnant $\chi_1'(t_{age}) - \chi_1'(t_{eq})$ en fonction de ωt_{age} . Le résultat de l'équipe de Leheny est vérifié.

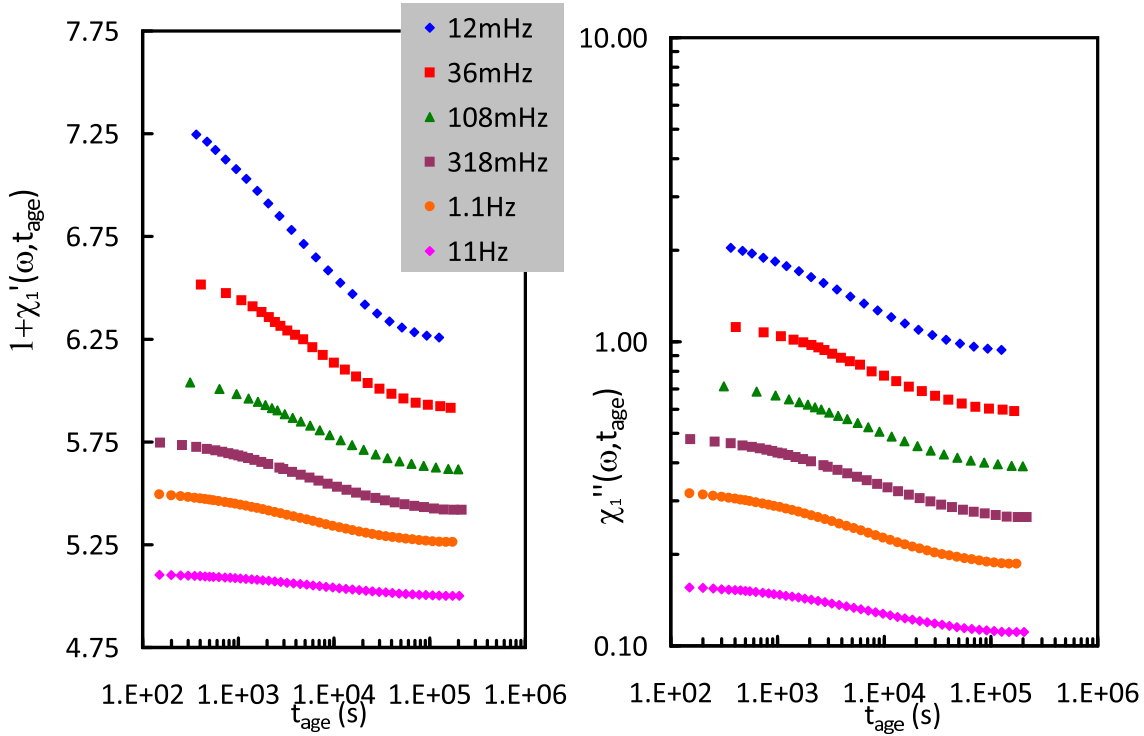


FIGURE 5.6 – *Relaxation de la constante diélectrique du glycérol vitreux lors de trempes à $T_{final,A} = 180.17K$. Les mesures de $1 + \chi_1'(\omega, t_{age}) = \epsilon'(\omega, t_{age})$ et de $\chi_1''(\omega, t_{age}) = \epsilon''(\omega, t_{age})$ ont été réalisées à 6 fréquences différentes. Nous retrouvons les caractéristiques décrites à la section 1.3.2.2. Les symboles sont communs aux deux graphes.*

La seule courbe maîtresse que nous puissions obtenir est celle suggérée par Lunkenheimer *et al* [29] (confère section 1.3.2.2). Elle consiste à porter la quantité $(\chi_1'(\omega, t_{age}) - \chi_1''(\omega, t_{eq})) / (\chi_1'(\omega, t_{age} = 0) - \chi_1''(\omega, t_{eq}))$ en fonction de t_{age} . Une formule similaire peut-être écrite pour χ_1' . Nous en déduisons que la relaxation de $\chi_1(\omega, t_{age})$ suit une décroissance en exponentielle étirée.

5.2.3 Etude du vieillissement simple de $\chi_{3,3}(\omega)$

La relaxation de la phase $\delta\phi$ de $\frac{X_{3,3}(\omega, t_{age})}{X_{3,3}(\omega, t_{eq})}$ est présentée sur la figure 5.9. Notons que comme le rapport $\frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}}$ est réel, $\delta\phi$ est la phase de la quantité adimensionnée normalisée $\frac{X_{3,3}(\omega, t_{age})}{X_{3,3}(\omega, t_{eq})} \frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}}$. Nous observons que $\delta\phi$ varie peu : elle augmente de moins de 12° en $1.3 \times 10^5 s$. Cela signifie que les parties réelles et imaginaires de $\frac{X_{3,3}(\omega, t_{age})}{X_{3,3}(\omega, t_{eq})}$ présentent les mêmes caractéristiques de vieillissement. De plus, ces dernières peuvent être mise en évidence lors de l'étude de la relaxation du module de $\frac{X_{3,3}(\omega, t_{age})}{X_{3,3}(\omega, t_{eq})}$.

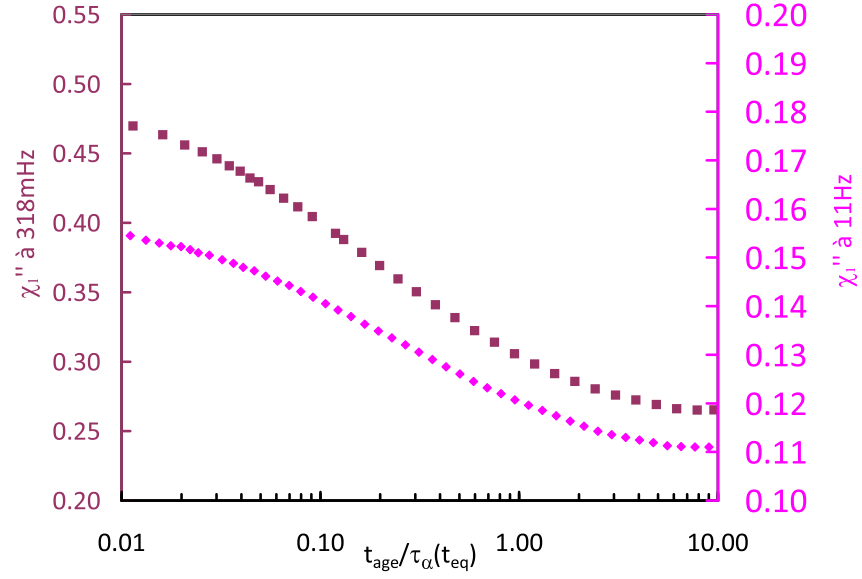


FIGURE 5.7 – **Temps d'équilibration de $\chi_1(\omega)$ lors de trempes à $T_{final,A} = 180.17K$.** Les mesures de $\chi_1''(t_{age})$ à 318mHz (carrés lie de vin, à gauche) et 11Hz (losanges roses, à droite) sont portées en fonction de $t_{age}/\tau_\alpha(t_{eq})$. Nous observons que χ_1'' atteint sa valeur d'équilibre au bout de $t_{age} \approx 6\tau_\alpha^{eq}$.

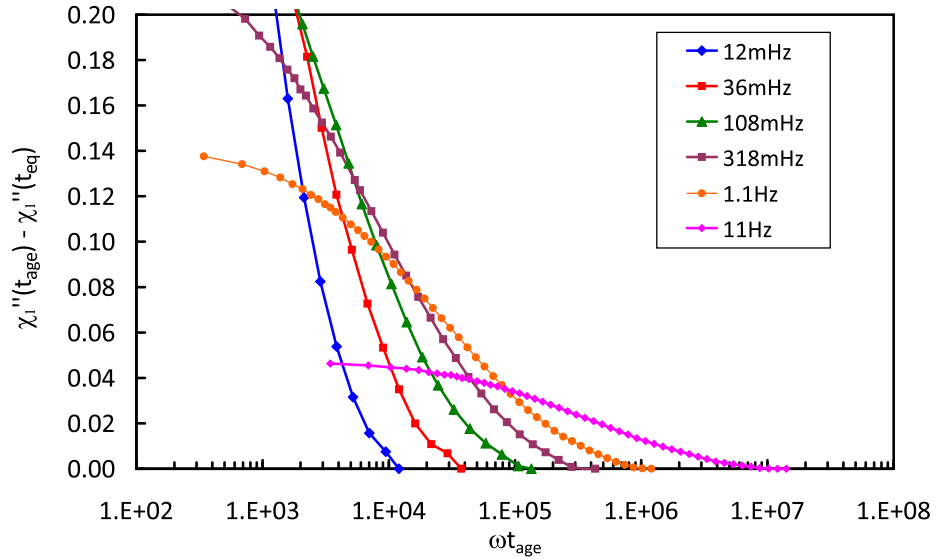


FIGURE 5.8 – **Recherche d'une courbe maîtresse pour $T_{final,A} = 180.17K$.** La quantité $\chi_1''(t_{age}) - \chi_1''(t_{eq})$ est tracée en fonction de ωt_{age} . Les différentes courbes ne se superposent pas. Il n'est pas possible de ramener les courbes du graphe de droite de la figure 5.6 à une courbe maîtresse ne dépendant que de ωt_{age} .

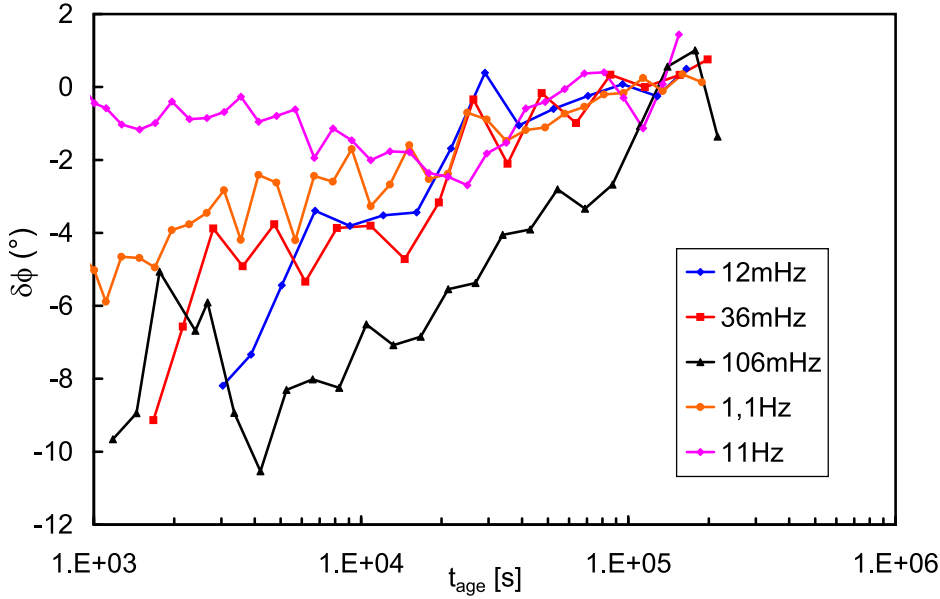


FIGURE 5.9 – **Relaxation de la phase $\delta\phi$ de $\frac{X_{3,3}(\omega, t_{age})}{X_{3,3}(\omega, t_{eq})} \frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}}$ lors de trempes à $T_{final,A} = 180.17K$.** Les mesures ont été réalisées à 5 fréquences différentes. $\delta\phi$ augmente de moins de 12° en $1.3 \times 10^5 s$. Cela signifie que les parties réelles et imaginaires de $\frac{X_{3,3}(t_{age})}{X_{3,3}(t_{eq})}$ présentent les mêmes caractéristiques de vieillissement.

Amplitude de relaxation Sur la figure 5.10 est représentée la relaxation de la quantité $\left| X_{3,3}(\omega, t_{age}) \frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}} \right|$ normalisée par $|X_{3,3}(\omega, t_{eq})|$. Comme dans le cas de $\chi_1(\omega, t_{age})$, l'amplitude de la relaxation est plus importante à basse qu'à haute fréquence. Notons qu'à une fréquence de travail donnée, l'amplitude de la relaxation de $\chi_1''(f, t_{age})$ est supérieure à celle de $\left| X_{3,3}(\omega, t_{age}) \frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}} \right|$.

Temps d'équilibration Sur la figure 5.11 $\left| X_{3,3}(\omega, t_{age}) \frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}} \right|$ est portée en fonction de t_{age}/τ_α^{eq} . Comme dans le cas de $\chi_1(\omega, t_{age})$, la valeur d'équilibre est atteinte au bout de $t_{age} \approx 6\tau_\alpha^{eq}$ et ce quelque soit la fréquence et la valeur de T_{final} . Cela signifie que le vieillissement de $\chi_1(\omega, t_{age})$ et de $\chi_{3,3}(\omega, t_{age})$ est piloté par le processus de relaxation structural α . De plus, notons que la relaxation de $\chi_{3,3}(\omega, t_{age})$ suit une décroissance en exponentielle étirée, comme celle de $\chi_1(\omega, t_{age})$.

Recherche d'une courbe maîtresse Comme dans le cas de $\chi_1(\omega, t_{age})$, nous avons vérifié qu'il n'est pas possible de ramener les courbes de la figure 5.10 à une courbe maîtresse ne dépendant que de ωt_{age} .

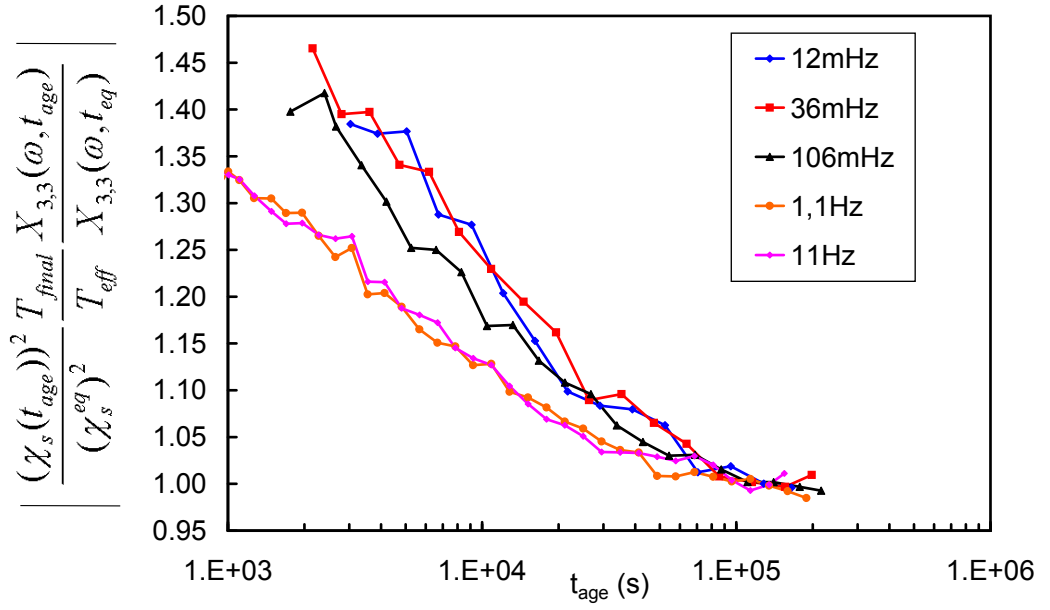


FIGURE 5.10 – *Relaxation du module de $\frac{X_{3,3}(\omega, t_{age})}{X_{3,3}(\omega, t_{eq})} \frac{(\chi_s(t_{age}))^2 T_{final}}{(\chi_s^{eq})^2 T_{eff}}$ lors de trempes à $T_{final,A} = 180.17K$. Les mesures ont été réalisées à 5 fréquences différentes. Comme dans le cas de $\chi_1(\omega, t_{age})$, l'amplitude de la relaxation est plus importante à basse qu'à haute fréquence.*

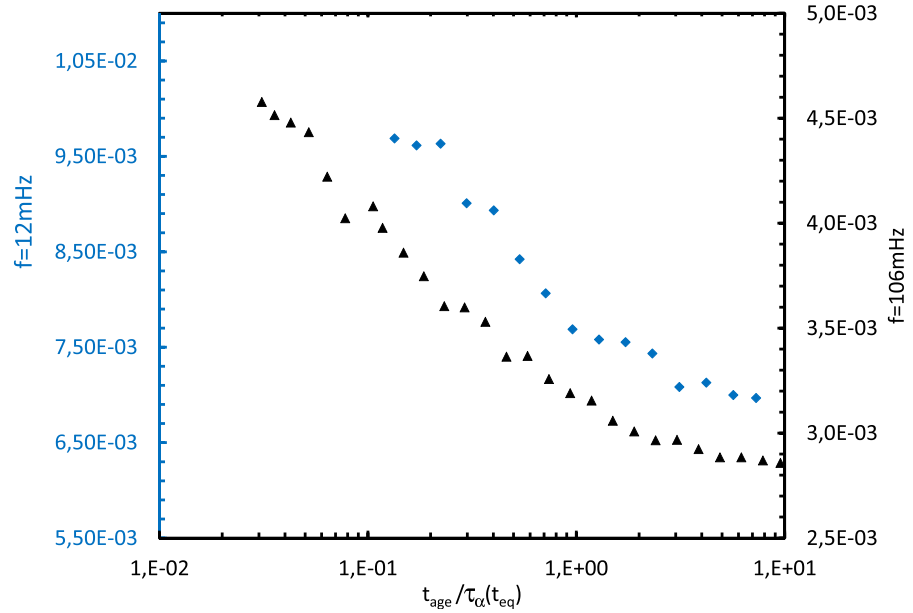


FIGURE 5.11 – *Temps d'équilibration de $\left| X_{3,3}(\omega, t_{age}) \frac{(\chi_s(t_{age}))^2 T_{final}}{(\chi_s^{eq})^2 T_{eff}} \right|$ lors de trempes à $T_{final,A} = 180.17K$. Les mesures à 106mHz (triangles noirs, à droite) et 12mHz (losanges bleus, à gauche) sont portées en fonction de $t_{age} / \tau_{\alpha}(t_{eq})$. Nous observons que, comme dans le cas de $\chi_1(\omega)$, la valeur d'équilibre est atteinte au bout de $t_{age} \approx 6\tau_{\alpha}^{eq}$.*

5.3 Augmentation de N_{corr} avec l'âge du système

Cette section est dédiée à l'interprétation des mesures de $\chi_{3,3}(\omega, t_{age})$ réalisées lors de trempes thermiques de $T_{initial} = 196K$ à $T_{final,A}$ ou $T_{final,B}$. Après avoir expliqué le principe général sur lequel est basé notre interprétation des mesures, nous montrerons que le vieillissement des courbes donnant $\left| X_{3,3}(\omega, t_{age}) \frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}} \right|$ n'est pas seulement du à la croissance du temps de relaxation avec l'âge du système : l'amplitude de la courbe de $|X_{3,3}(\omega, t_{age})|$ augmente aussi. Dans la seconde partie, nous donnerons une estimation du pourcentage d'augmentation du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées $N_{corr}(t_{age})$.

5.3.1 Vieillissement et augmentation de $\tau_\alpha(t_{age})$

De nombreuses expériences ont montré que le temps de relaxation structural τ_α augmente avec l'âge du système (confère section 1.3.2). A la section précédente, nous avons vu que $\chi_1(\omega, t_{age})$ et $\chi_{3,3}(\omega, t_{age})$ sont deux observables physiques proches qui s'équilibrent sur la même échelle de temps. Nous en déduisons que, lors de nos expériences de vieillissement simple, les relaxations de $\chi_1(\omega, t_{age})$ et de $\chi_{3,3}(\omega, t_{age})$ sont pilotées par le processus de relaxation structural α .

Principe d'interprétation des données La première étape de la méthode d'interprétation des données présentée ici consiste à déterminer la valeur de $f_\alpha(t_{age})$, à tout instant t_{age} . $f_\alpha(t_{age})$ est la fréquence caractéristique de toute la dynamique dipolaire quelque soit l'observable. Nous déduisons $f_\alpha(t_{age})$ des mesures de $\chi_1(\omega, t_{age})$. Notons que nous avons vérifié que les dépendances temporelles de $f_\alpha(t_{age})$ extraites des mesures de $\chi_1'(\omega, t_{age})$ et de $\chi_1''(\omega, t_{age})$ sont identiques et indépendantes de la fréquence angulaire de travail $\omega_{travail}$. La seconde étape consiste à tracer $\left| X_{3,3}(\omega, t_{age}) \frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}} \right|$ en fonction de $f/f_\alpha(t_{age})$ et à montrer que l'amplitude de la courbe de $|X_{3,3}(\omega, t_{age})|$ augmente avec l'âge du système.

Première étape : Détermination de $f_\alpha(t_{age})$ Sur la figure 5.12 les lignes continues noire et verte représentent les dépendances en fréquence de $\chi_1''(f)$ acquises sur système équilibré à $T_{final,A} = 180.17K$ et $T_{final,B} = 182.66K$. Les carrés symbolisent la dépendance en fréquence de $\chi_1''(f, t_{age})$ (pour $T_{final} = T_{final,A}$) pour différentes valeurs de t_{age} comprises entre 300 et 30000s. Les lignes en pointillées représentent la ligne noire translatée d'un facteur $x = \frac{f_\alpha(t_{age})}{f_\alpha(t_{eq})}$. Notons \mathcal{C}_x les courbes ainsi obtenues. Nous observons qu'il est possible d'associer, à la dépendance en fréquence relevée à une valeur de t_{age} donnée, une courbe \mathcal{C}_x . Pour $t_{age} = 300s$, $x = 5.5$ et pour $t_{age} = 30000s$, $x = 1.45$. Cela signifie que lors de nos expériences de vieillissement simple à $T_{final} = T_{final,A}$, $f_\alpha(t_{age})$ varie seulement d'un facteur inférieur à 6. Si l'on traduit l'évolution de f_α en terme de variation de température fictive T_{fic} (ce concept a été introduit à la section 1.3.5), on trouve que durant nos expériences de vieillissement simple à $T_{final} = T_{final,A}$, T_{fic}

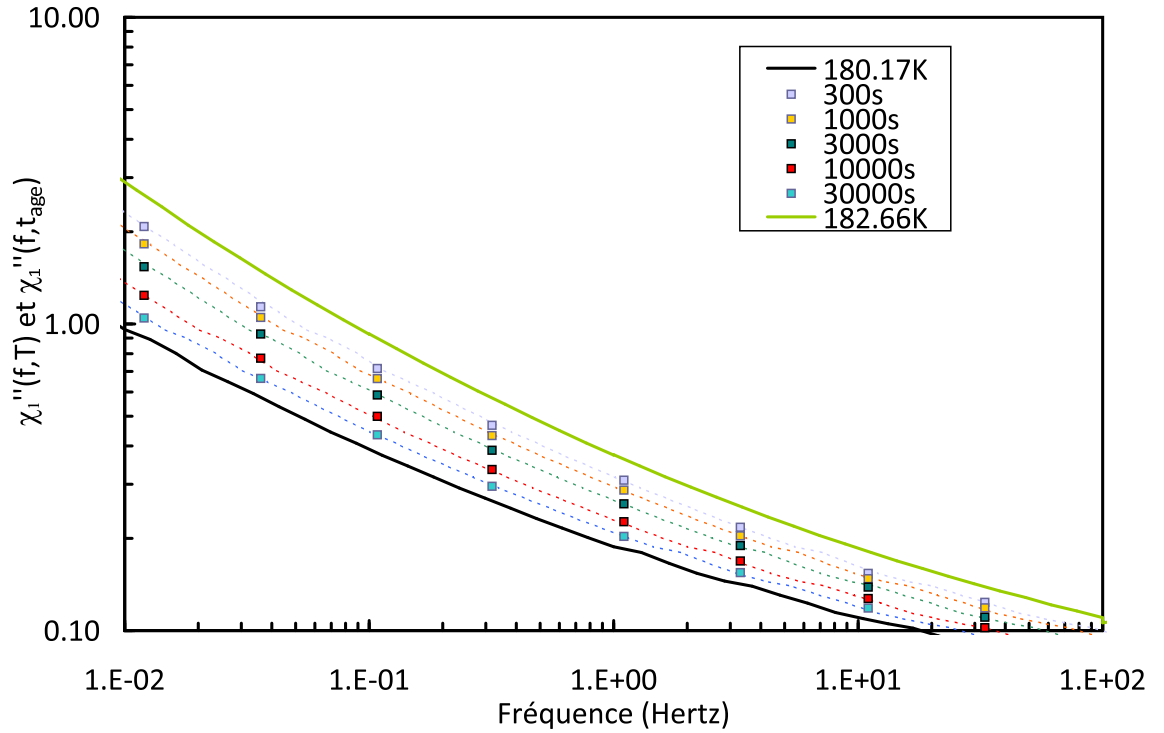


FIGURE 5.12 – **Etude de la dépendance en fréquence de $\chi_1''(f, t_{age})$ pour $T_{final} = T_{final,A}$.** Les lignes continues noire et verte représentent les dépendances en fréquence de $\chi_1''(f)$ acquises sur système équilibré à $T_{final,A} = 180.17K$ et $T_{final,B} = 182.66K$. Les carrés symbolisent la dépendance en fréquence de $\chi_1''(f, t_{age})$ pour différentes valeurs de t_{age} . Les lignes en pointillées représentent la ligne noire translatée d'un facteur $x = \frac{f_{\alpha}(t_{age})}{f_{\alpha}(t_{eq})}$. De ce graphe nous déduisons qu'étant donné la faible valeur de ΔT_{fic} , le graphe de $\chi_1''(f, t_{age})$ évolue de la même façon en tout f : il se décale vers les basses fréquences sans se déformer.

varie de $\Delta T_{fic,A} = T_{fic}(t_{age} = 100s) - T_{final,A} = 2.14K$. Des résultats analogues ont été obtenus pour la série de mesures B : $\Delta T_{fic,B} = 0.88K$.

Notons que cette faible variation de T_{fic} explique pourquoi il est possible de superposer les courbes \mathcal{C}_x aux valeurs de $\chi_1''(f, t_{age})$. En effet, s'il est communément admis que les exposants caractérisant la décroissance de $\chi_1''(f)$ à $f > f_\alpha$ dépendent faiblement de la température, leurs variations relatives sur un intervalle de l'ordre de $2K$ est négligeable (se reporter à la figure 3.12 où l'évolution en température de β_{HN} est représentée). Remarquons aussi qu'associer les courbes \mathcal{C}_x aux valeurs de $\chi_1''(f, t_{age})$ revient à négliger l'augmentation de la susceptibilité diélectrique linéaire statique χ_s avec l'âge du système. Ceci est raisonnable car en $2.14K$, la variation de $\chi_1''(f)$ due à l'augmentation de χ_s est 100 fois moins importante que celle induite par la diminution de f_α .

Pour la série de mesures A, la valeur de $f_\alpha(t_{age})$ à certains instants t_{age} peut être déterminée à partir de la figure 5.12. Pour être le plus précis possible, nous calculons la fonction $f_\alpha(t_{age})$ permettant de superposer les courbes donnant $\chi_1''(f, f/f_\alpha(t_{age}))$ au spectre de $\chi_1''(f, f/f_\alpha^{eq})$ acquis à l'équilibre à $T_{final,A} = 180.17K$. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 5.13 et 5.14 (en haut). Le graphe du bas de la figure 5.14 présente les valeurs de $f_\alpha(t_{age})$, à tout instant t_{age} pour les trempes thermiques de la série de mesures B. Comme attendu, f_α évolue plus rapidement à t_{age} petit qu'à t_{age} grand.

Remarquons que la dépendance temporelle de f_α ainsi obtenue est plus rapide que celle calculée à partir de la formule proposée par Lunkenheimer *et al* [29] (confère section 1.3.2.2 et équation 1.11). Cette dernière permet aussi de décrire la relaxation de χ_1'' en utilisant « deux fois » une exponentielle étirée. Toutefois, cette formule est sujette à discussion car si elle est appliquée à τ_α et non à f_α , elle ne permet pas de décrire la relaxation de χ_1'' . De plus, elle est incompatible avec la notion de température fictive.

Deuxième étape : Comment expliquer le vieillissement de $\left| X_{3,3}(\omega, t_{age}) \frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}} \right|$?

Pour $\Delta T_{fic} < 3K$, l'augmentation de la susceptibilité diélectrique linéaire statique χ_s avec l'âge du système est négligeable et le vieillissement de $\chi_1(\omega, t_{age})$ peut être expliqué par la seule croissance du temps de relaxation structural τ_α avec l'âge du système. Nous pouvons donc nous demander si le phénomène à l'origine de la relaxation de $X_{3,3}(\omega, t_{age}) \frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}}$ est aussi trivial ? Pour le savoir, nous avons porté $\left| X_{3,3}(f, t_{age}) \frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}} \right|$ en fonction de $f/f_\alpha(t_{age})$. Les résultats obtenus pour la série de mesures A sont représentés sur la figure 5.15. La ligne en pointillées noir représente une interpolation de la courbe mesurée à l'équilibre à $T_{final,A} = 180.17K$. Nous observons que la fonction $f_\alpha(t_{age})$ précédemment déterminée ne permet pas de ramener les mesures faites hors équilibre sur la courbe équilibrée. Cela signifie que le vieillissement de $\left| X_{3,3}(\omega, t_{age}) \frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}} \right|$ n'est pas seulement lié à l'augmentation de $\tau_\alpha(t_{age})$: puisque la croissance de χ_s avec t_{age} est négligeable, il faut envisager que l'amplitude de la courbe de $|X_{3,3}(\omega, t_{age})|$ (notée $max_\omega[|X_{3,3}(\omega, t_{age})|]$) et $\frac{T_{final}}{T_{eff}}$ augmentent aussi. D'après les mesures de Grigera et Israeloff [60], le théorème de fluctuation-dissipation est faiblement violé : cette violation est de moins de 3%, ce qui est inférieur à la taille des symboles

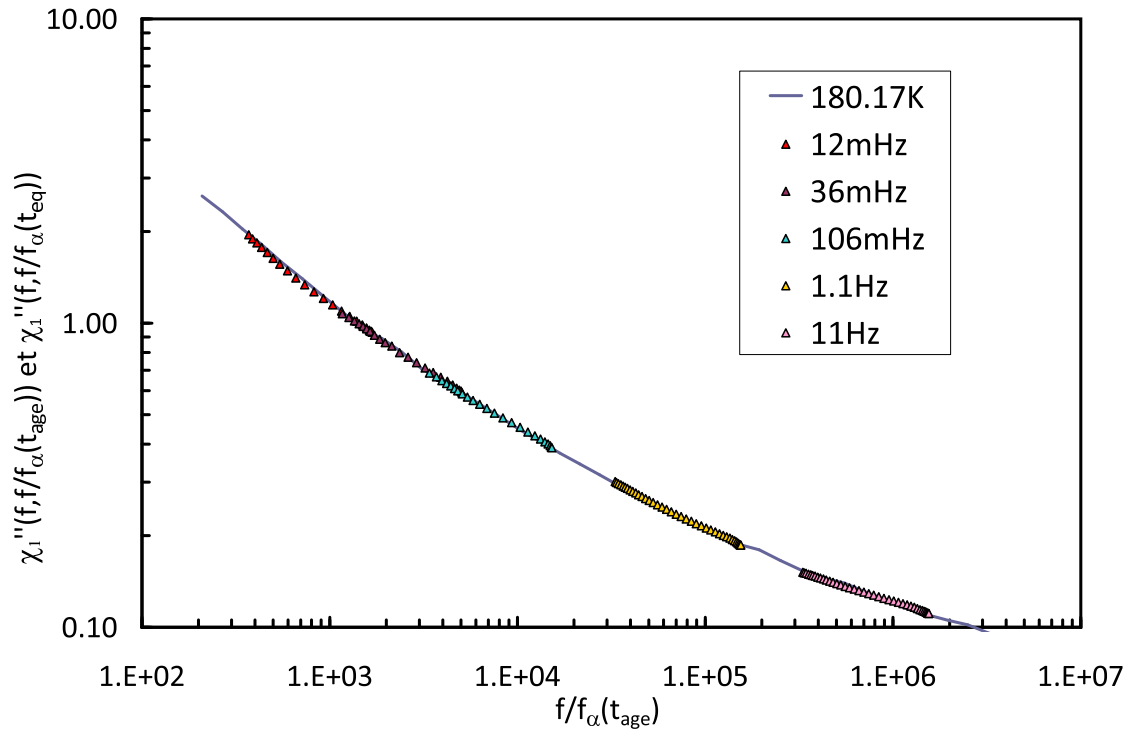


FIGURE 5.13 – **Courbe maîtresse en $f/f_\alpha(t_{age})$ pour $\chi_1''(f, t_{age})$ à $T_{final,A}$.** La ligne continue bleue représente la dépendance en fréquence de $\chi_1''(f)$, acquise sur système équilibré à $T_{final,A} = 180.17K$, portée en fonction de f/f_α^{eq} . Les triangles représentent les mesures de $\chi_1''(f, t_{age})$, réalisées aux cinq fréquences de travail choisies, tracées en fonction de $f/f_\alpha(t_{age})$. Ces courbes se superposent au spectre de $\chi_1''(f)$ acquis à l'équilibre.

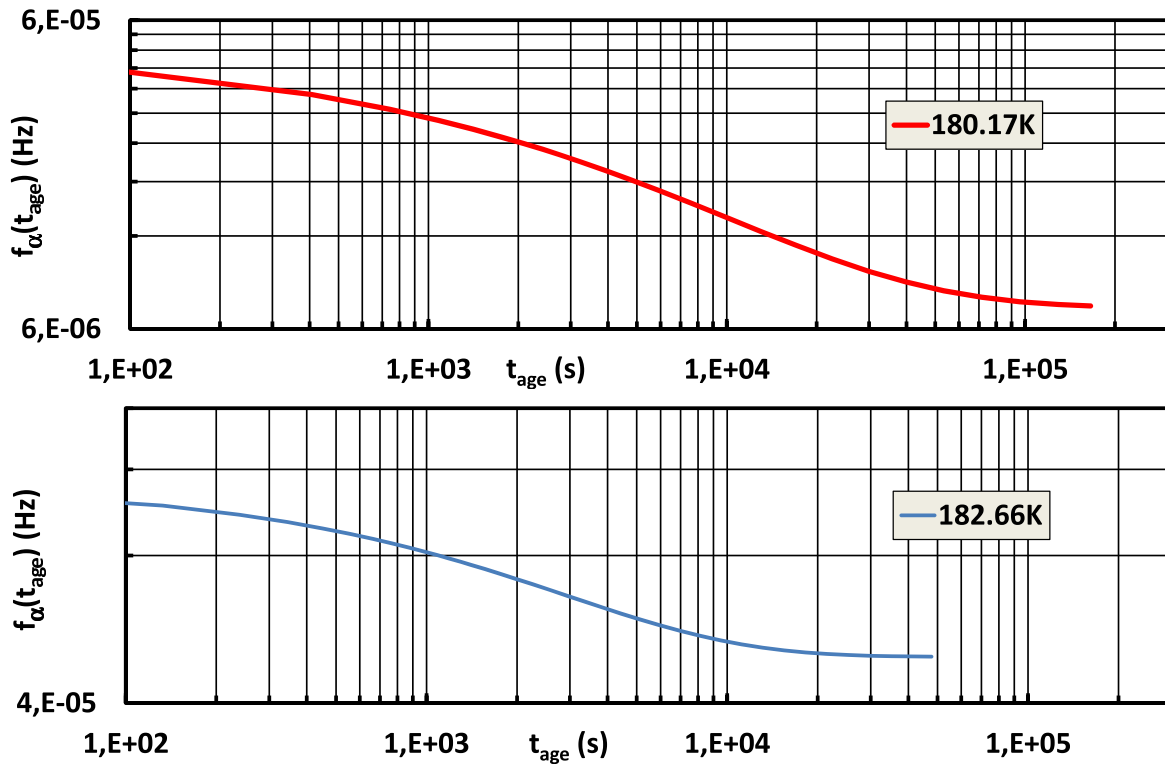


FIGURE 5.14 – *Diminution de la fréquence de relaxation avec l'âge du système.* La fonction $f_\alpha(t_{age})$ permet de faire coïncider les courbes donnant $\chi_1''(f/f_\alpha(t_{age}))$ au spectre de $\chi_1''(f)$ acquis à l'équilibre à T_{final} . En haut : Fonction $f_\alpha(t_{age})$ obtenue pour $T_{final,A} = 180.17K$. En bas : Fonction $f_\alpha(t_{age})$ obtenue pour $T_{final,B} = 182.66K$. Sur les deux graphes, nous observons que f_α évolue plus rapidement à t_{age} petit qu'à t_{age} grand.

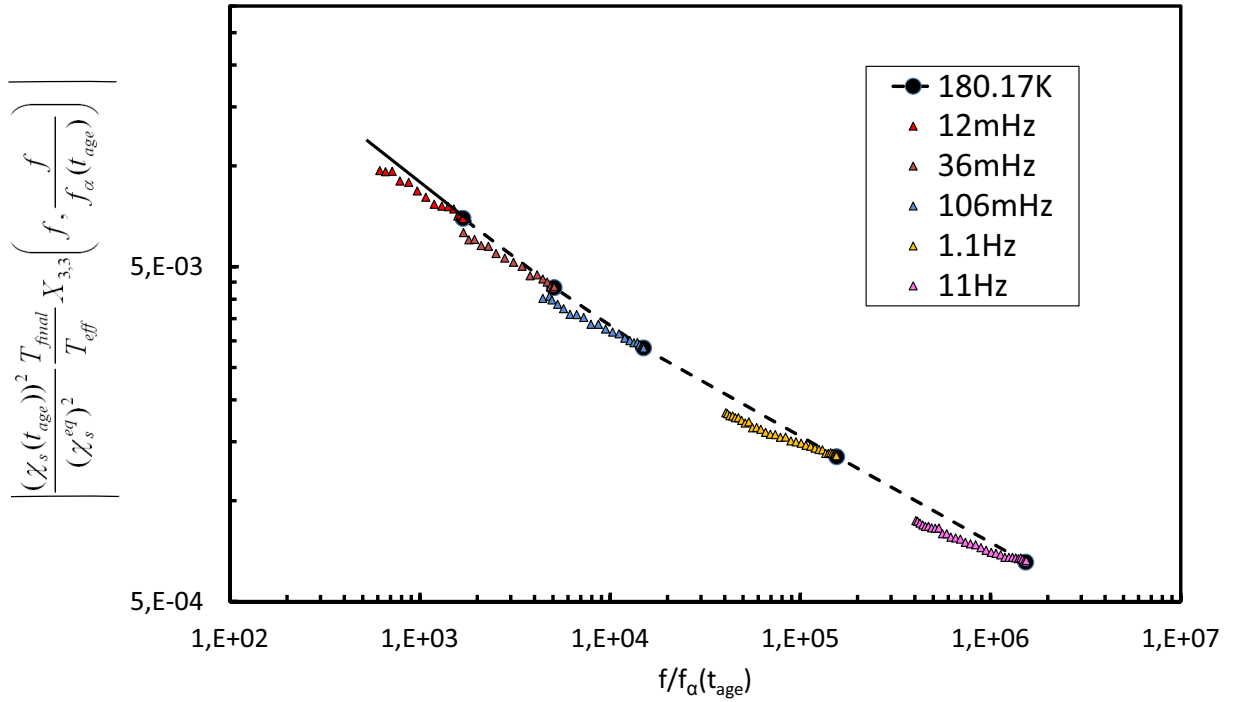


FIGURE 5.15 – **Absence de courbe maîtresse en $f/f_\alpha(t_{age})$ pour $|X_{3,3}(f, t_{age}) \frac{(\chi_s(t_{age}))^2 T_{final}}{(\chi_s^{eq})^2 T_{eff}}|$ à $T_{final,A}$.** La ligne en pointillées noir et la ligne noire continue représentent respectivement une interpolation et une extrapolation de la courbe mesurée à l'équilibre à $T_{final,A} = 180.17K$. Les ronds noirs pleins symbolisent les données de $X_{3,3}(f, f/f_\alpha^{eq})$ acquises à l'équilibre à $T_{final,A}$. Contrairement à $\chi_1''(f, t_{age})$ qui obéit à une courbe maîtresse en $f/f_\alpha(t_{age})$ (confère figure 5.13), nous constatons ici l'absence de courbe maîtresse en $f/f_\alpha(t_{age})$ pour $|X_{3,3}(f, t_{age}) \frac{(\chi_s(t_{age}))^2 T_{final}}{(\chi_s^{eq})^2 T_{eff}}|$. Ceci signifie que le vieillissement n'est pas seulement lié à la diminution de f_α avec l'âge du système : $N_{corr,3,3}(t_{age})$ croît avec t_{age} (voir texte).

triangulaires de la figure 5.15. De ce fait, l'absence de courbe maîtresse en $f/f_\alpha(t_{age})$ ne peut pas être seulement expliquée par l'augmentation du rapport $\frac{T_{final}}{T_{eff}}$ avec l'âge du système. Nous devons envisager que $\max_\omega[|X_{3,3}(\omega, t_{age})|]$ augmente notablement avec t_{age} . En d'autres termes, lors de nos expériences de vieillissement simple, le spectre de $\chi_{3,3}(\omega, t_{age})$ se décale non seulement vers les basses fréquences mais, dans le même temps, sa valeur maximale augmente. Cette augmentation n'est pas négligeable, contrairement à celle de χ_s .

Soulignons qu'il est impossible de contruire une courbe maîtresse en $f/f_\alpha(t_{age})$ pour $\chi_1''(f, t_{age})$ et pour $|X_{3,3}(f, t_{age}) \frac{(\chi_s(t_{age}))^2 T_{final}}{(\chi_s^{eq})^2 T_{eff}}|$ avec la même fonction $f_\alpha(t_{age})$. En effet, modifier cette fonction pour obtenir une courbe maîtresse sur $|X_{3,3}(f, t_{age})|$ a pour conséquence de détruire la courbe maîtresse de $\chi_1''(f, t_{age})$ dans un sens aberrant.

Concernant la série de mesures B, nous retrouvons des résultats similaires aux cinq fréquences de travail. La figure 5.16 présente les résultats obtenus aux deux fréquences de travail les plus élevées : $1.1Hz$ et $11Hz$. Ce sont à ces fréquences que l'effet est le plus

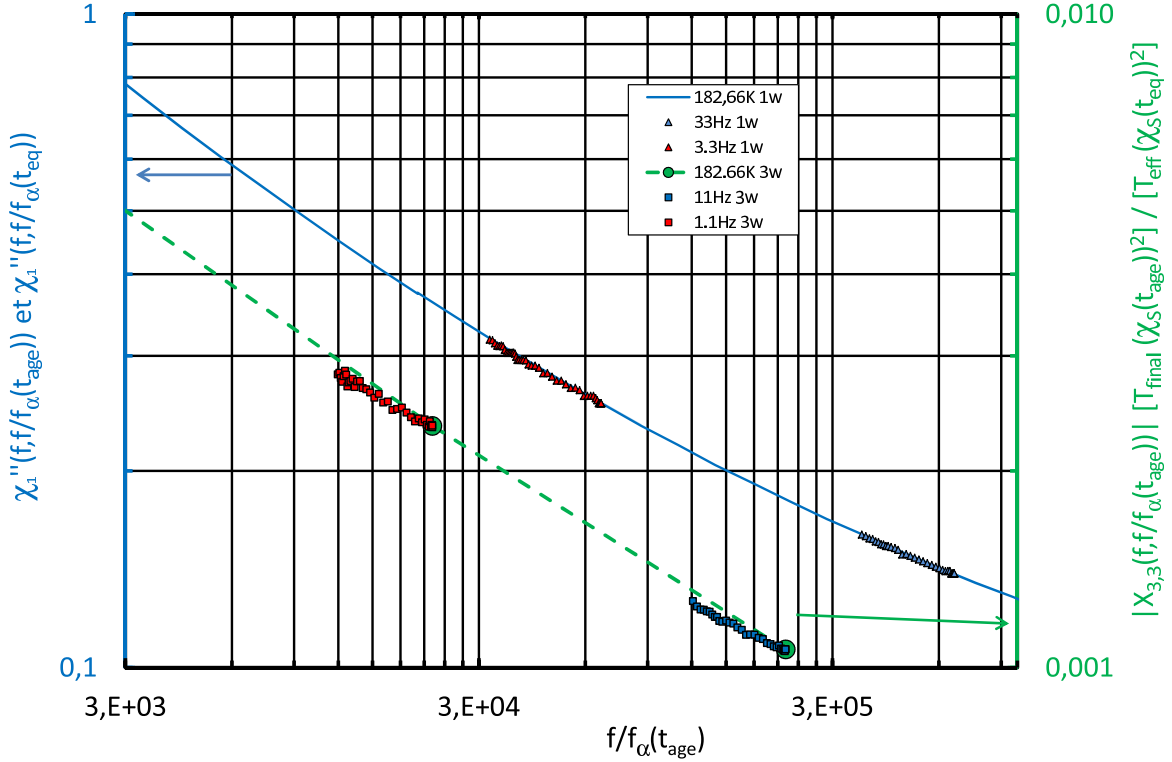


FIGURE 5.16 – **Absence de courbe maîtresse en $f/f_\alpha(t_{age})$ pour $\left|X_{3,3}(f, t_{age}) \frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}}\right|$ à $T_{final,B}$.** Les mesures de χ'' sont portées sur l'axe de gauche et celles de $\chi_{3,3}$ sur l'axe de droite. La ligne bleue continue représente le spectre de $\chi''(f, f/f_\alpha^{eq})$ mesuré à l'équilibre à $T_{final,B} = 182.66K$. Les cercles verts pleins symbolisent les données de $X_{3,3}(f, f/f_\alpha^{eq})$ acquises à l'équilibre à $T_{final,B}$. La ligne en pointillés verts représente une interpolation de la courbe de $X_{3,3}(\omega)$ mesurée à l'équilibre à la même température. L'absence de courbe maîtresse en $f/f_\alpha(t_{age})$ pour $\left|X_{3,3}(f, t_{age}) \frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}}\right|$ signifie que vieillissement n'est pas seulement lié à la diminution de f_α avec l'âge du système : $N_{corr;3,3}(t_{age})$ croît avec t_{age} (voir texte).

visible. Aux autres (basses) fréquences, le bruit est le même que pour la série de mesures A, mais comme l'effet est plus petit étant donné que $\Delta T_{fic,B} < \Delta T_{fic,A}$, les résultats sont visuellement moins parlants.

5.3.2 Estimation de $N_{corr}(t_{age})$

Rappelons que d'après la prédiction théorique de Bouchaud et Biroli, $X_{3,3}(t_{age})$ est égal au produit $N_{corr;3,3}(t_{age}) \tilde{H}(\omega \tau_\alpha(t_{age}))$. De ce fait, la croissance de $\max_\omega [|X_{3,3}(\omega, t_{age})|]$ avec l'âge du système peut être interprétée comme l'augmentation du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées $N_{corr}(t_{age})$ avec t_{age} . Cela signifie que plus le système vieillit, plus la taille des hétérogénéités dynamiques augmente. Comment déterminer la dépendance en temps de $N_{corr}(t_{age})$?

Hypothèse Lors des expériences de vieillissement menées dans cette thèse, le glycérol vitreux peut être considéré comme un système « faiblement » hors équilibre. Cela signifie que le système est toujours proche d'un état d'équilibre. De ce fait, nous pouvons supposer que la fonction d'échelle $\tilde{H}(\omega\tau_\alpha(t_{age}))$ est égale à la fonction d'échelle à l'équilibre $H(\omega\tau_\alpha(T))$. Notons que cette hypothèse pourrait être vérifiée expérimentalement à condition de mesurer le vieillissement de $X_{3,3}(\omega, t_{age})$ à trois ou quatre fois plus de fréquences que nous ne l'avons fait : cela aurait demandé un an et demi d'acquisitions permanentes !

Les données acquises à l'équilibre à $T < T_g$ à environ $2.5K$ d'intervalle montrent qu'une courbe maîtresse en f/f_α peut être obtenue (se reporter à la figure 3.14). Cela signifie que la variation en température des exposants caractérisant la décroissance de $X_{3,3}(\omega, T)$ à $f > f_\alpha$ peut être négligée à l'équilibre sur un intervalle de $2.5K$. Si l'on admet la validité de la notion (phénoménologique) de température fictive, on trouve que la fonction d'échelle ne doit pas se déformer durant l'aging puisque $\Delta T_{fic} < 2.5K$.

Calcul de $\frac{N_{corr;3,3}(t_{age})}{N_{corr;3,3}(t_{eq})} \frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}}$ Afin d'extraire cette quantité des mesures présentées sur les figures 5.15 et 5.16, nous relierons les mesures réalisées à l'équilibre à $T = T_{final}$ par des droites. La différence logarithmique verticale visible entre les données acquises hors équilibre et ces droites est égale à la quantité $\frac{N_{corr;3,3}(t_{age})}{N_{corr;3,3}(t_{eq})} \frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}}$ puisque nous supposons que $X_{3,3}(\omega, T)$ et $X_{3,3}(\omega, t_{age})$ sont respectivement égales à $N_{corr;3,3}(T)H(\omega\tau_\alpha(T))$ et à $N_{corr;3,3}(t_{age})H(\omega\tau_\alpha(t_{age}))$. Les figures 5.17 et 5.18 présentent les résultats obtenus pour les séries de mesures A et B. Bien que les données soient assez bruitées, nous pouvons observer que $\frac{N_{corr;3,3}(t_{age})}{N_{corr;3,3}(t_{eq})} \frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}}$ augmente avec l'âge du système. Soulignons le bon accord qualitatif des résultats obtenus à différentes fréquences. Comme attendu, l'effet est plus petit à $T_{final,B} = 182.66K$ qu'à $T_{final,A} = 180.17K$.

Estimation de $\frac{N_{corr;3,3}(t_{age})}{N_{corr;3,3}(t_{eq})}$ D'après Grigera et Israeloff [60], ΔT_{fic} est une borne supérieure de ΔT_{eff} . De plus, d'après les mesures acquises à $T > T_g$, la susceptibilité diélectrique linéaire statique $\chi_s(T)$ varie en $\frac{11094}{T_{fic} - 60.62}$. De ce fait, nous pouvons estimer la valeur de $\frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}}$ en $t_{age} = 100s$ pour tout f . Pour les mesures de la série A, $\frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s^{eq})^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}}$ varie de 3% et $\frac{T_{eff}}{T_{final}}$ de 1%. Nous en déduisons que $\frac{N_{corr;3,3}(t_{age})}{N_{corr;3,3}(t_{eq})}$ augmente d'au moins 8% entre $t_{age} = 1000s$ et t_{eq} i.e. en $36h$! Un raisonnement similaire pour $T_{final,B}$ nous apprend que $\frac{N_{corr;3,3}(t_{age})}{N_{corr;3,3}(t_{eq})}$ croît d'environ 3% en $6h$.

Lien avec les mesures réalisées à $T > T_g$ Supposons que toutes les relations d'équilibre soient valables à $T < T_g$ à condition de remplacer T par T_{fic} . La manière dont T_{fic} varie avec l'âge du système est connue puisque la fonction $f_\alpha(t_{age})$ a été déterminée. La figure 5.19 représente la dépendance en temps de $\Delta T_{fic,A}$. Cette courbe peut être ajustée par une exponentielle étirée dans laquelle le temps de relaxation τ_α dépend de t_{age} via

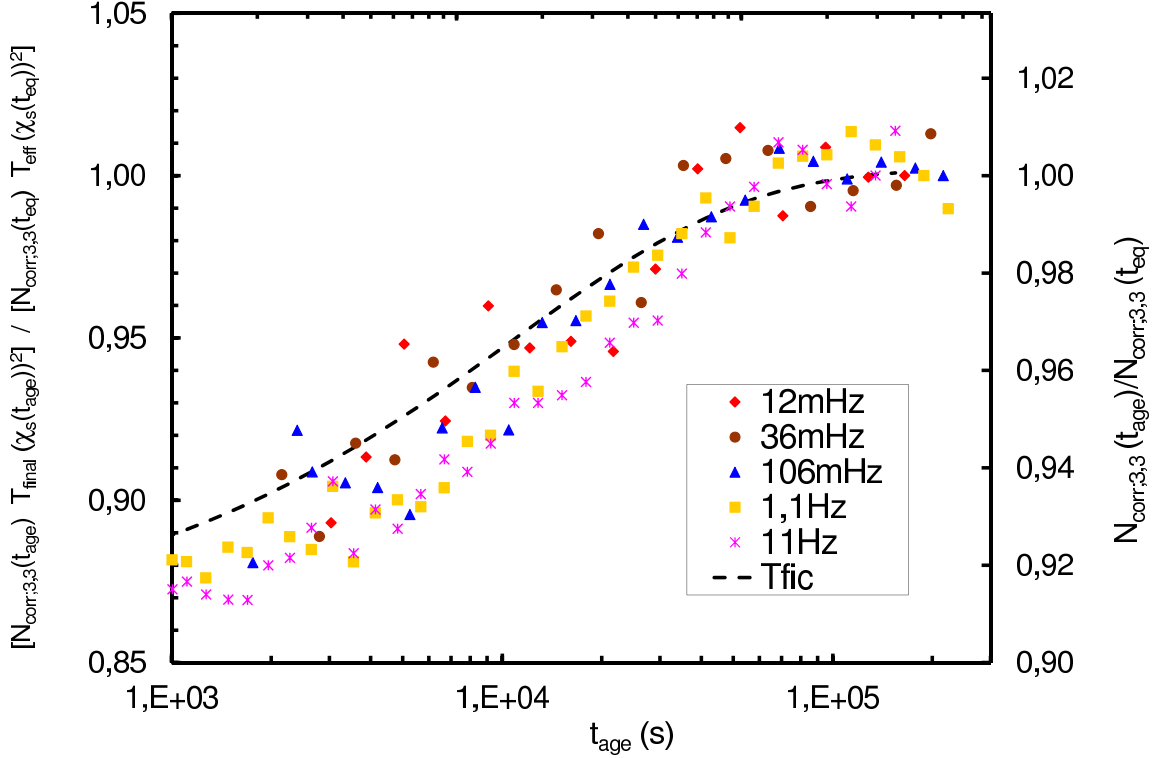


FIGURE 5.17 – **Estimation de** $\frac{N_{corr;3,3}(t_{age})}{N_{corr;3,3}(t_{eq})}$ **à** $T_{final,A} = 180.17K$. Les symboles pleins représentent la quantité $\frac{N_{corr;3,3}(t_{age})}{N_{corr;3,3}(t_{eq})} \frac{(\chi_s(t_{age}))^2 T_{final}}{(\chi_s^{eq})^2 T_{eff}}$ portée sur l'axe de gauche. A partir de ces résultats, il est possible d'évaluer le pourcentage d'augmentation de $\frac{N_{corr;3,3}(t_{age})}{N_{corr;3,3}(t_{eq})}$ (voir texte et axe de droite) : N_{corr} augmente d'environ 8% en 36h ! La ligne en pointillés noirs symbolise le résultat obtenu en supposant que toutes les relations d'équilibre soient valables à $T < T_g$ à condition de remplacer T par T_{fic} .

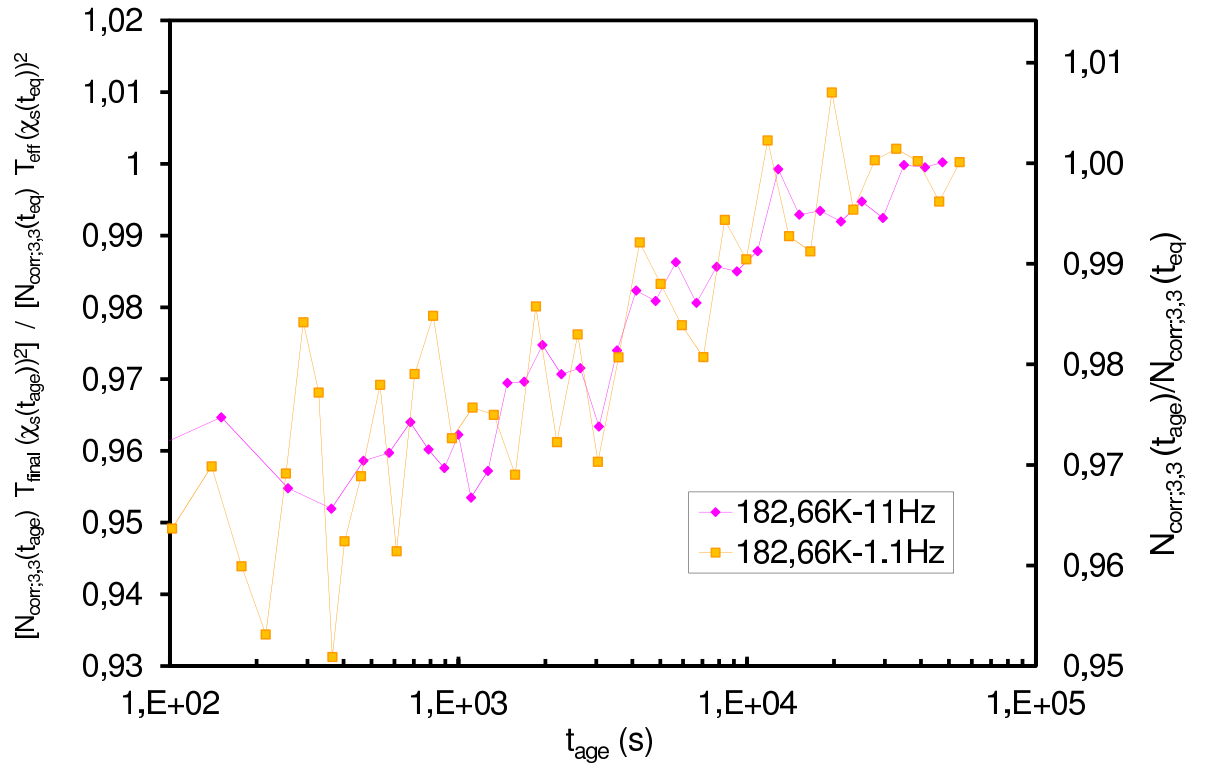


FIGURE 5.18 – **Estimation de $\frac{N_{corr;3,3}(t_{age})}{N_{corr;3,3}(t_{eq})}$ à $T_{final,B} = 182.66K$.** Les symboles pleins représentent la quantité $\frac{N_{corr;3,3}(t_{age})}{N_{corr;3,3}(t_{eq})} \frac{(\chi_s(t_{age}))^2}{(\chi_s(t_{eq}))^2} \frac{T_{final}}{T_{eff}}$ portée sur l'axe de gauche. A partir de ces résultats, il est possible d'évaluer le pourcentage d'augmentation de $\frac{N_{corr;3,3}(t_{age})}{N_{corr;3,3}(t_{eq})}$ (voir texte et axe de droite) : N_{corr} augmente d'environ 3% en 6h !

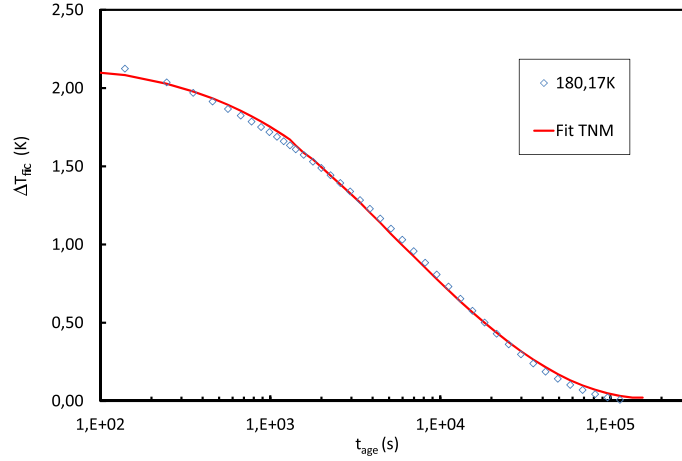


FIGURE 5.19 – **Evolution de la température fictive avec l'âge du système pour $T_{final,A}$.** Les losanges bleus symbolisent les valeurs de T_{fic} calculées à partir de la fonction $f_\alpha(t_{age})$. La ligne rouge représente l'ajustement de ces valeurs à partir de la formule 5.9.

T_{fic} [168] :

$$\Delta T_{fic}(t_{age}) = T_{fic}(t_{age}) - T_{final} = \Delta T_0 \left[- \left(\int_0^t \frac{dt'}{\tau_\alpha(T_{final}, T_{fic}(t'))} \right)^{\beta_0} \right] \quad (5.9)$$

avec $\Delta T_0 = 2.35K$ et $\beta_0 = 0.79$. A partir de $T_{fic}(t_{age})$, nous pouvons extrapoler les mesures réalisées à $T > T_g$ (confère chapitre 3) qui montrent que (lorsque la contribution triviale est négligeable) N_{corr} varie comme $1.5 \frac{d(T\hat{\chi}_T)}{dT}$. Nous obtenons alors la courbe en pointillés noir de la figure 5.17. Nous observons qu'elle est en bon accord avec les résultats précédents. Nous en déduisons que $N_{corr}(t_{age})$ varie comme $1.5 \frac{d(T\hat{\chi}_T)_{T=T_{fic}}}{dT}$. Notons que ce résultat a aussi été vérifié sur les mesures de la série B.

5.3.3 Conclusion

Les mesures de $\chi_{3,3}(\omega)$ dans le régime vieillissant présentées dans ce chapitre n'ont pas d'équivalent dans le contexte de la transition vitreuse. Comparer les résultats obtenus avec des mesures faites sur d'autres observables est donc délicat.

Dans cette conclusion nous résumerons donc seulement le raisonnement suivi. Il comporte plusieurs étapes :

1. Nous constatons que les relaxations de $\chi_1(\omega)$ et de $\chi_{3,3}(\omega)$ sont pilotées par le processus de relaxation structural α .
2. Nous extrayons l'évolution avec l'âge du système de la fréquence de relaxation $f_\alpha(t_{age})$ des mesures de $\chi_1''(f, t_{age})$.
3. Nous montrons que le vieillissement de $X_{3,3}(\omega, t_{age})$ résulte de la combinaison de deux phénomènes : la diminution de $f_\alpha(t_{age})$ avec l'âge du système et la croissance du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées $N_{corr}(t_{age})$ avec t_{age} .

4. Pour déterminer le pourcentage d'augmentation de $N_{corr}(t_{age})$, nous supposons que les fonctions d'échelle caractérisant $\chi_{3,3}(\omega)$ à l'équilibre et hors équilibre sont identiques.

Nous aboutissons ainsi à la première observation expérimentale directe de la croissance du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} durant le vieillissement. Avec $N_{corr}(T_g)$ de l'ordre de quelques dizaines de molécules, notre expérience montre donc que le vieillissement à $T \approx T_g - 7K$ s'accompagne d'une augmentation de N_{corr} de quelques molécules.

Conclusion

Pour conclure ce manuscrit, nous rappellerons brièvement le contexte dans lequel s'inscrit ce travail puis nous résumerons les principaux résultats obtenus. Enfin, nous dégagerons succinctement quelques perspectives.

Rappel du contexte A l'approche de la température de transition vitreuse T_g , le temps de relaxation structural τ_α des liquides surfondus augmente extrêmement vite. Le caractère hétérogène de la dynamique des liquides surfondus dits fragiles a permis de proposer qu'il pourrait exister une longueur de corrélation dynamique ξ_{dyn} qui augmenterait quand la température diminuerait. L'idée est que lorsque la température diminue, les molécules se regroupent en paquets de molécules dont les mouvements sont corrélés. Dans certains paquets, la dynamique est lente, dans d'autres la dynamique est plus rapide. Le caractère lent ou rapide du paquet auquel appartient une molécule donnée change dans le temps. Nous appelons N_{corr} le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées au sein de chaque paquet. Dans le schéma le plus simple, N_{corr} est proportionnelle à la longueur de corrélation dynamique ξ_{dyn} au cube. Ces paquets de molécules dont les mouvements sont corrélés sont appelés **hétérogénéités dynamiques**. Dans le scénario des hétérogénéités dynamiques, la taille de ces paquets est supposée augmenter quand la température diminue. Il n'est pas possible de visualiser directement les hétérogénéités dynamiques dans les liquides surfondus simples.

En 2005, Bouchaud et Biroli [1] ont établi un lien direct entre le **nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées** N_{corr} et des observables macroscopiques. Il s'agit des susceptibilités diélectriques non linéaires du troisième ordre $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et $\chi_{3,1}(\omega, T)$. Ces dernières sont difficiles à mesurer car les signaux non linéaires qu'elles induisent sont très faibles. Des techniques spécifiques ont été développées pour pouvoir mesurer $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et $\chi_{3,1}(\omega, T)$ à $T > T_g$. A $T < T_g$, seule $\chi_{3,3}(\omega, T)$ est mesurable avec notre dispositif expérimental.

Résultats obtenus Toutes nos mesures ont été réalisées sur un verre structural archétypique : le glycérol.

Mesures à $T > T_g$ Les mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et $\chi_{3,1}(\omega, T)$ réalisées à $T > T_g$ montrent que ces deux susceptibilités ont une forme piquée en fréquence et obéissent à une courbe maîtresse en $\omega\tau_\alpha$ où ω est la fréquence angulaire du champ électrique

extérieur. De plus, les valeurs maximales de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et $\chi_{3,1}(\omega, T)$ augmentent quand la température diminuent. L'interprétation de ces mesures en termes de nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} montrent que les résultats obtenus via les mesures de $\chi_{3,3}(\omega, T)$ et de $\chi_{3,1}(\omega, T)$ sont identiques à condition de prendre en compte la présence d'une contribution triviale non négligeable dans les signaux non linéaires mesurés. Ces résultats sont en accord avec les prédictions théoriques de Bouchaud, Biroli, Tarzia *et al.*

Nous trouvons que N_{corr} croît plus vite que $T \cdot \hat{\chi}_T$: $N_{corr}(T) \approx 1.5 \times T \cdot \hat{\chi}_T$. $T \cdot \hat{\chi}_T$ est la dérivée par rapport à la température de la fonction de corrélation à deux points. C'est un estimateur plus indirect de N_{corr} basé sur des hypothèses dont la validité est sujette à discussion.

Nos résultats montrent que N_{corr} augmente de 4% par kelvin dans le glycérol près de T_g . Cette augmentation peut paraître faible en comparaison de la très forte augmentation du temps de relaxation structural τ_α . Cependant, la variable pertinente est $\ln \tau_\alpha$. Or cette dernière n'augmente que d'un peu plus d'une décade à l'approche de la transition vitreuse.

Soulignons que le bon accord entre nos résultats expérimentaux et les prédictions théoriques de Bouchaud, Biroli, Tarzia *et al* nous permet de proposer l'hypothèse de l'existence d'un point critique sous-jacent au phénomène de transition vitreuse, ce qui expliquerait l'ubiquité du comportement vitreux dans la nature. En effet, nous avons mis en évidence une partie anormale dans la dépendance en température d'une « vraie » susceptibilité pour un liquide surfondu. Toutefois, il sera extrêmement difficile d'observer expérimentalement directement ce point critique, si il existe. En effet, la température critique pourrait être très en dessous de T_g dans une zone où les temps de relaxation sont énormes : elle pourrait, par exemple, être égale à la température de Kauzmann T_K . Mais il se peut aussi que ce point critique soit évité.

Mesures à $T < T_g$ Dans l'état vitreux, le scénario des hétérogénéités dynamiques est, à priori, aussi valide et il a été observé que la dynamique ralentit avec l'âge du système t_{age} i.e. le temps passé dans la phase vitreuse. Ce ralentissement de la dynamique est lié à l'augmentation du temps de relaxation structural τ_α avec t_{age} . Des simulations numériques (voir, par exemple [113]) ont montré que cette augmentation pouvait être reliée à la croissance du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} . Nous avons présenté dans ce manuscrit les premières mesures, réalisées sur un verre moléculaire, de vieillissement simple d'une susceptibilité diélectrique non linéaire. Ces mesures de $\chi_{3,3}(\omega, t_{age})$ acquises à $T < T_g$ montrent que le nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} **augmente quand le système vieillit**. Si l'on admet la validité de la notion (phénoménologique) de température fictive, nos résultats sont compatibles avec l'extrapolation des mesures faites à $T > T_g$: $N_{corr}(t_{age}) \approx 1.5 \times (T \cdot \hat{\chi}_T)_{T=T_{fic}}$.

Origine microscopique des hétérogénéités dynamiques Les prédictions de Bouchaud et Biroli ne présupposent rien du mécanisme microscopique responsable des

hétérogénéités dynamiques. Nous avons comparé nos mesures effectuées à $T > T_g$ à un modèle phénoménologique initialement construit pour expliquer les expériences de spectroscopies diélectriques de Non resonant Hole Burning. Ce modèle nommé Box Model est en désaccord quantitatif avec nos résultats. Il ne décrit donc pas bien le mécanisme microscopique à l'origine de la susceptibilité diélectrique non linéaire. Cette dernière semble être liée à la présence d'hétérogénéités dynamiques. Ces dernières pourraient être dues à des hétérogénéités structurales et il pourrait exister une longueur de corrélation structurale $\xi_{stat} \leq \xi_{dyn}$. Si la croissance d'une telle longueur de corrélation statique a pu être mise en évidence numériquement via des fonctions de corrélation de type « point-to-set », cette longueur n'est pour l'instant pas reliée à une observable macroscopique et n'a donc pas pu être observée expérimentalement dans les verres structuraux. Soulignons que corréler l'augmentation de N_{corr} à l'approche de la transition vitreuse à la croissance de ξ_{stat} serait une grande avancée pour la compréhension de la transition vitreuse.

Perspectives Lors de cette thèse, nous n'avons eu le temps d'étudier qu'un seul verre structural : le glycérol. Il serait intéressant d'étudier des polymères ainsi que des verres de fragilité différentes. Le cas des verres forts tels que la silice est particulièrement intéressant. En effet, dans ce type de verres aucun comportement collectif n'est attendu. Pourtant, les mesures du nombre moyen de molécules dynamiquement corrélées N_{corr} réalisées via $T \cdot \hat{\chi}_T$ montre que ce dernier augmente. Une mesure analogue via $\chi_{3,3}(\omega, T)$ ou $\chi_{3,1}(\omega, T)$ devrait aboutir au résultat physique attendu : N_{corr} est constant et petit.

Concernant les expériences menées dans l'état vitreux, il serait intéressant de les compléter en mettant, par exemple, en évidence des effets de rajeunissement et mémoire.

Bibliographie

- [1] J.-P. Bouchaud and G. Biroli. Nonlinear susceptibility in glassy systems : A probe for cooperative dynamical length scales. *Physical Review B*, **72**(6) : 064204, 2005.
- [2] J. Zarzycki. *Les verres et l'état vitreux*. Editions Masson, 1982.
- [3] W. Kob. Supercooled liquids, the glass transition, and computer simulations. *Lecture notes "Slow relaxation and nonequilibrium dynamics in condensed matter"*, Springer Berlin, page 199, 2002.
- [4] F. Sausset. *Transition vitreuse et frustration géométrique*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2008.
- [5] C. Angell. *Strong and fragile liquids. Dans Relaxations in complex systems*. US Dept of Commerce, Springfield, 1985.
- [6] R. L. Leheny and S. R. Nagel. Frequency-domain study of physical aging in a simple liquid. *Physical Review B*, **57**(9) : 5154, 1998.
- [7] P. Lunkenheimer and A. Loidl. Dielectric spectroscopy of glass-forming materials : alpha-relaxation and excess wing. *Chemical Physics*, **248**(1-2, Sp. Iss. SI) : 205, 2002.
- [8] A. Montanari and G. Semerjian. Rigorous inequalities between length and time scales in glassy systems. *Journal of Statistical Physics*, **125**(1) : 23, 2006.
- [9] J.-P. Bouchaud and G. Biroli. On the adam-gibbs-kirkpatrick-thirumalai-wolynes scenario for the viscosity increase in glasses. *Journal of Chemical Physics*, **121**(15) : 7347, 2004.
- [10] G. Biroli, J.-P. Bouchaud, A. Cavagna, T. Grigera, and P. Verrocchio. Thermodynamic signature of growing amorphous order in glass-forming liquids. *Nature Physics*, **4** : 771, 2008.
- [11] S. Franz and G. Semerjian. *Analytical approaches to time and length scales in models of glasses. Dans Dynamical heterogeneities in glasses, colloids and granular materials*. Oxford University Press, 2011.
- [12] G. Biroli. Glass and jamming transitions. *Proceedings du Séminaire Poincaré XIII : Verres et grains*, 2009.
- [13] A. Widmer-Cooper, H. Perry, P. Harrowell, and D. Reichman. Irreversible reorganization in a supercooled liquid originates from localized soft modes. *Nature Physics*, **4** : 711, 2008.
- [14] D. Morineau and C. Alba-Simionesco. Hydrogen-bond-induced clustering in the fragile glass-forming liquid m-toluidine : Experiments and simulations. *The Journal of Chemical Physics*, **109**(19) : 8494, 1998.

- [15] M. Ediger. Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids. *Annual Review of Physical Chemistry*, **51**(1) : 99, 2000.
- [16] W. Kauzmann. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperature. *Chemical Reviews*, **43**(2) : 219, 1948.
- [17] R. Richert and C. A. Angell. Dynamics of glass-forming liquids. v. on the link between molecular dynamics and configurational entropy. *The Journal of Chemical Physics*, **108**(21) : 9016, 1998.
- [18] L. Berthier and G. Biroli. *Glasses and aging : A statistical mechanics perspective. Dans Encyclopedia of complexity and systems science*. Springer, 2009.
- [19] C. Dalle-Ferrier. *Transition vitreuse et hétérogénéités dynamiques dans les liquides moléculaires et les polymères*. PhD thesis, Université Paris-Sud 11, 2009.
- [20] W. Kob and H. C. Andersen. Scaling behavior in the β -relaxation regime of a supercooled lennard-jones mixture. *Physical Review Letters*, **73**(10) : 1376, 1994.
- [21] E. Weeks, J. Crocker, C. Levitt, A. Schofield, and D. Weitz. Three-dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition. *Science*, **287**(5453) : 627, 2000.
- [22] J.-L. Barrat and J.-P. Hansen. *Basic concepts for simple and complex liquids*. Cambridge University Press.
- [23] P. Lunkenheimer, A. Pimenov, M. Dressel, Yu. G. Goncharov, R. Bömer, and A. Loidl. Fast dynamics of glass-forming glycerol studied by dielectric spectroscopy. *Physical Review Letters*, **77**(2) : 318, 1996.
- [24] J.-P. Bouchaud, L. Cugliandolo, J. Kurchan, and M. Mézard. *Out of equilibrium dynamics in spin-glasses and other glassy systems. Dans Spin-glasses and random fields*. A. P. Young Ed. (World Scientific) Singapoor, 1998.
- [25] K. Binder and W. Kob. *Glassy Materials and disordered solids*. World Scientific.
- [26] A. Kudlik, S. Benkhof, T. Blochowicz, C. Tschirwitz, and E. Rössler. The dielectric response of simple organic glass formers. *Journal of Molecular Structure*, **479**(2-3) : 201, 1999.
- [27] P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand, and A. Loidl. Glassy dynamics. *Contemporary Physics*, **41**(1) : 15, 2000.
- [28] G. Johari and M. Goldstein. Viscous liquids and the glass transition. ii. secondary relaxation in glasses of rigid molecules. *The Journal of Chemical Physics*, **53**(6) : 2372, 1970.
- [29] P. Lunkenheimer, R. Wehn, U. Schneider, and A. Loidl. Glassy aging dynamics. *Physical Review Letters*, **95**(5) : 055702, 2005.
- [30] N. Menon and S. Nagel. Evidence for a divergent susceptibility at the glass transition. *Physical Review Letters*, **74**(7) : 1230, 1995.
- [31] C. Alba-Simionesco, N. Israeloff, F. Ladieu, D. L'Hôte, and R. Richert. *Experimental approaches to heterogeneous dynamics. Dans Dynamical heterogeneities in glasses, colloids and granular materials*. Oxford University Press, 2011.
- [32] M. Cicerone and M. Ediger. Photobleaching technique for measuring ultraslow reorientation near and below the glass transition : tetracene in o-terphenyl. *The Journal of Chemical Physics*, **97**(40) : 10489, 1993.

- [33] B. Schiener, R. Bömer, A. Loidl, and R. Chamberlin. Nonresonant spectral hole burning in the slow dielectric response of supercooled liquids. *Science*, **274**(5288) : 752, 1996.
- [34] B. Schiener, R. V. Chamberlin, G. Diezmann, and R. Bömer. Nonresonant dielectric hole burning spectroscopy of supercooled liquids. *The Journal of Chemical Physics*, **107**(19) : 7746, 1997.
- [35] E. Russell and N. Israeloff. Direct observation of molecular cooperativity near the glass transition. *Nature*, **408** : 695, 2000.
- [36] W. Ware, S. Lee, G. Brant, and P. Chow. Nanosecond time-resolved emission spectroscopy : Spectral shifts due to solvent-excited solute relaxation. *The Journal of Chemical Physics*, **54**(11) : 4729, 1971.
- [37] S. A. Reinsberg, A. Heuer, B. Doliwa, H. Zimmermann, and H. W. Spiess. Comparative study of the nmr length scale of dynamic heterogeneities of three different glass formers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **307-310** : 208, 2002.
- [38] S. A. Reinsberg, X. H. Qiu, M. Wilhelm, H. W. Spiess, and M. D. Ediger. Length scale of dynamic heterogeneity in supercooled glycerol near T_g . *The Journal of Chemical Physics*, **114**(17) : 7299, 2001.
- [39] R. Chamberlin. Nonresonant spectral hole burning in a spin glass. *Physical Review Letters*, **83**(24) : 5134, 1999.
- [40] W. Moerner. *Persistent spectral hole-burning : Science and applications*. Springer-Verlag, New-York, 1988.
- [41] X. Shi and G. McKenna. Mechanical hole burning spectroscopy : Evidence for heterogeneous dynamics in polymer systems. *Physical Review Letters*, **94**(15) : 157801, 2005.
- [42] R. Richert. Heterogeneous dynamics in liquids : fluctuations in space and time. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **14**(23) : 703, 2002.
- [43] T. Blochowicz and E. A. Rössler. Nonresonant dielectric hole burning in neat and binary organic glass formers. *The Journal of Chemical Physics*, **122**(22) : 224511, 2005.
- [44] R. Richert. Spectral selectivity in the slow β -relaxation of a molecular glass. *Europhysics Letters*, **54**(6) : 767, 2001.
- [45] R. Richert and S. Weinstein. Nonlinear dielectric response and thermodynamic heterogeneity in liquids. *Physical Review Letters*, **97**(9) : 095703, 2006.
- [46] F. Kremer and A. Schönhal. *Broadband dielectric spectroscopy*. Springer Berlin, 2003.
- [47] L. Berthier and G. Biroli. Theoretical perspective on the glass transition and nonequilibrium amorphous materials. *Reviews of Modern Physics*, **83**(2), 2011.
- [48] C. Wang and M. Ediger. How long do regions of different dynamics persist in supercooled o-terphenyl? *Journal of Physical Chemistry B*, **103**(20) : 4177, 1999.
- [49] S. Leonard and L. Berthier. Lifetime of dynamic heterogeneity in strong and fragile kinetically constrained spin models. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **17**(45) : S3571, 2005.

- [50] L. C. E. Struik. *Physical aging in amorphous polymers and other materials*. Elsevier Amsterdam, 1978.
- [51] E. Vincent. *Ageing, Rejuvenation and Memory : The Example of Spin-Glasses. Dans Ageing and the Glass Transition. Lecture Notes in Physics*, volume 716. Springer Berlin / Heidelberg, 2007.
- [52] H. Yardimci and R. L. Leheny. Memory in an aging molecular glass. *Europhysics Letters*, **62**(2) : 203, 2003.
- [53] M. Santore, R. Duran, and G. Mc Kenna. Volume recovery in epoxy glasses subjected to torsional deformations : the question of rejuvenation. *Polymer*, **32**(13) : 2377, 1991.
- [54] E. Schlosser and A. Schönhal. Dielectric relaxation during physical ageing. *Polymer*, **32**(12) : 2135, 1991.
- [55] L. Goitiandia and A. Alegria. The adam-gibbs equation and the out-of-equilibrium α relaxation of glass forming systems. *The Journal of Chemical Physics*, **121**(3) : 1636, 2004.
- [56] C. T. Moynihan, P. B. Macedo, C. J. Montrose, P. K. Gupta, M. A. DeBolt, J. F. Dill, B. E. Dom, P. W. Drake, A. J. Easteal, P. B. Elterman, R. P. Moeller, H. Sasabe, and J. A. Wilder. Structural relaxation in vitreous materials. *Annals of the New York Academy of Sciences*, **279**(1) : 15, 1976.
- [57] G. Johari. Effect of annealing on the secondary relaxations in glasses. *The Journal of Chemical Physics*, **77**(9) : 4619, 1982.
- [58] G. Johari, G. Power, and J. K. Vij. Localized relaxation in a glass and the minimum in its orientational polarization contribution. *The Journal of Chemical Physics*, **117**(4) : 1714, 2002.
- [59] D. Prevesto, S. Capaccioli, M. Lucchesi, P. A. Rolla, and K. L. Ngai. Dynamics of supercooled and glassy dipropyleneglycol dibenzoate as functions of temperature and aging : Interpretation within the coupling model framework. *The Journal of Chemical Physics*, **120**(10) : 4208, 2004.
- [60] T. S. Grigera and N. Israeloff. Observation of fluctuation-dissipation-theorem violation in a structural glass. *Physical Review Letters*, **83**(24) : 5038, 1999.
- [61] J. van Turnhout and M. Wübbenhorst. Analysis of complex dielectric spectra. ii. evaluation of the activation energy landscape by differential sampling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **305**(1-3) : 50, 2002.
- [62] P. Lunkenheimer, R. Wehn, and A. Loidl. Dielectric spectroscopy on aging glasses. *Journal of Non-crystalline Solids*, **352**(42-49) : 4941, 2006.
- [63] R. L. Leheny and S. R. Nagel. Dielectric susceptibility studies of the high-frequency shape of the primary relaxation in supercooled liquids. *Journal of non-crystalline solids*, **235** : 278, 1998.
- [64] R. S. Miller and R. A. MacPhail. Ultraslow nonequilibrium dynamics in supercooled glycerol by stimulated brillouin gain spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, **106**(8) : 3393, 1997.
- [65] R. Wehn, P. Lunkenheimer, and A. Loidl. Broadband dielectric spectroscopy and aging of glass formers. *Journal of Non-crystalline Solids*, **353**(41-43) : 3862, 2007.

- [66] L. Bellon, S. Ciliberto, and C. Laroche. Memory in the aging of a polymer glass. *Europhysics Letters*, **51**(5) : 551, 2000.
- [67] K. Fukao and A. Sakamoto. Aging phenomena in poly(methyl methacrylate) thin films : Memory and rejuvenation effects. *Physical Review E*, **71**(4) : 041803, 2005.
- [68] H. Montes, V. Viasnoff, S. Jurine, and F. Lequeux. Ageing in glassy polymers under various thermal histories. *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment*, **2006**(3) : P03003, 2006.
- [69] A. Alegria, L. Goitiandia, I. Telleria, and J. Colmenero. α relaxation in the glass-transition range of amorphous polymers. 2. influence of physical aging on the dielectric relaxation. *Macromolecules*, **30**(13) : 3881, 1997.
- [70] L. Cugliandolo, J. Kurchan, and L. Peliti. Energy flow, partial equilibration and effective temperatures in systems with slow dynamics. *Physical Review E*, **55**(4) : 3898, 1997.
- [71] J. Kurchan. In and out of equilibrium. *Nature*, **433** : 222, 2005.
- [72] L. Cugliandolo and J. Kurchan. Analytical solution of the off equilibrium dynamics of a long range spin glass model. *Physical Review Letters*, **71**(1) : 173, 1993.
- [73] L. P. Lévy and A. T. Ogielski. Dissipation in nonlinear response. *Journal of Mathematical Physics*, **30**(3) : 683, 1989.
- [74] D. Hérisson and M. Ocio. Fluctuation-dissipation ratio of a spin glass in the aging regime. *Physical Review Letters*, **88**(25) : 257202, 2002.
- [75] L. Bellon, S. Ciliberto, and C. Laroche. Violation of fluctuation-dissipation relation during the formation of a colloidal glass. *Europhysics Letters*, **46**(5) : 637, 1999.
- [76] L. Buisson, L. Bellon, and S. Ciliberto. Intermittency in ageing. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **15**(11) : S1163, 2003.
- [77] L. Buisson and S. Ciliberto. Off equilibrium fluctuations in a polymer glass. *Physica D : Nonlinear Phenomena*, **204**(1-2) : 1, 2005.
- [78] I. Hodge. Enthalpy relaxation and recovery in amorphous materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **169**(3) : 211, 1994.
- [79] A. Tool. Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range. *Journal of American Ceramic society*, **29**(9) : 240, 1946.
- [80] O. Narayanaswamy. A model of structural relaxation in glass. *Journal of American Ceramic Society*, **54** : 491, 1971.
- [81] A. Easteal C. Moynihan, M. De Bolt, and J. Tucker. Dependence of the fictive temperature of glass on cooling rate. *Journal of American Ceramic Society*, **59** : 12, 1976.
- [82] H. Ritland. Limitations of the fictive temperature concept. *Journal of American Ceramic Society*, **39**(12) : 403, 1956.
- [83] H. Yardimci and R. L. Leheny. Aging of the johari-goldstein relaxation in the glass-forming liquids sorbitol and xylitol. *The Journal of Chemical Physics*, **124**(21) : 214503, 2006.
- [84] R. Omari, J.J. Prejean, and J. Souletie. Critical measurements in the spin glass cumn. *Journal de Physique*, **44**(9) : 1069, 1983.

- [85] L. Lévy. Critical dynamics of metallic spin glasses. *Physical Review B*, **38**(7) : 4963, 1988.
- [86] J. Mydosh. *Spin Glasses : an experimental introduction*. Talor and Francis, 1993.
- [87] D. Hüser, L. Wenger, A. van Duynveldt, and J. Mydosh. Dynamical behavior of the susceptibility around the freezing temperature in (eu,sr)s. *Physical Review B*, **27**(5) : 3100, 1983.
- [88] Y. Miyako, S. Chikazawa, T. Saito, and Y. G. Yuochunas. Nonlinear magnetization at the spin glass phase transition temperature. *Journal of the Physiacal Society of Japan*, **46**(6) : 1951, 1979.
- [89] L. Lévy and A. Ogielski. Nonlinear dynamic susceptibilities at the spin-glass transition of ag :mn. *Physical Review Letters*, **57**(26) : 3288, 1986.
- [90] E. Vincent, J. Hammann, M. Ocio, J.-P. Bouchaud, and L. Cugliandolo. Slow dynamics and aging in spin glasses. *Proceedings of the Sitges Conference on Glassy Systems*, **5** : 265, 1996.
- [91] F. Lefloch, J. Hammann, M. Ocio, and E. Vincent. Can aging ohenomena discriminate between the droplet model and a hierarchical description in spin glasses ? *Europhysics Letters*, **18**(7) : 647, 1992.
- [92] M. Mézard. *First steps in glass theory. Dans More is different*. Princeton University Press, 2001.
- [93] T. Kirkpatrick and D. Thirumalai. p-spin interactions spin glass models : Connections with the structural glass problem. *Physical Review B*, **36**(10) : 5388, 1987.
- [94] T. Kirkpatrick and P. Wolynes. Connection between some kinetic and equilibrium theories of the glass transition. *Physical Review A*, **35**(7) : 3072, 1987.
- [95] T. Kirkpatrick and D. Thirumalai. Random solutions from a regular density functional hamiltonian : a static and dynamical theory for the structural glass transition. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, **22**(5) : L149, 1989.
- [96] G. Tarjus. *An overview of theories of the glass transition. Dans Dynamical heterogeneities in glasses, colloids and granular materials*. Oxford University Press, 2011.
- [97] G. Tarjus, S. Kivelson, Z. Nussinov, and P. Viot. The frustration-based approach of supercooled liquids and the glass transition : a review and critical assesment. *Journal of Physics : Concensed Matter*, **17**(50) : R1143, 2005.
- [98] M. Goldstein. Viscous liquids and the glass transition : A potential energy barrier picture. *The Journal of Chemical Physics*, **51**(9) : 3728, 1969.
- [99] M. Cohen and D. Turnbull. Molecular transport in liquids and glasses. *Journal of Chemical Physics*, **31**(5) : 1164, 1959.
- [100] G. Adam and J. Gibbs. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics*, **43**(1) : 139, 1965.
- [101] F. Ritort and P. Sollich. Glassy dynamics of kinetically constrained models. *Advances inl Physics*, **52**(4) : 219, 2003.

- [102] W. Kob and H. Andersen. Kinetic lattice-gas model of cage effects in high-density liquids and a test of mode-coupling theory of the ideal-glass transition. *Physical Review E*, **48**(6) : 4364, 1993.
- [103] J.-F. Sadoc and R. Mosseri. *Frustration géométrique*. Collection Alá-Saclay, Eyrolles, 1996.
- [104] D. Kivelson, G. Tarjus, X. Zhao, and S. Kivelson. Fitting of viscosity : Distinguishing the temperature dependences predicted by various models of supercooled liquids. *Physical Review E*, **53**(1) : 751, 1996.
- [105] J. Gibbs and E. DiMarzio. Nature of the glass transition and the glassy state. *The Journal of Chemical Physics*, **28**(3) : 373, 1958.
- [106] M. Fuchs, W. Götze, and M. Mayr. Asymptotic laws for tagged-particle motion in glassy systems. *Physical Review E*, **58**(3) : 3384, 1998.
- [107] S. P. Das. Mode-coupling theory and the glass transition in supercooled liquids. *Reviews of modern physics*, **76**(3) : 785, 2004.
- [108] W. Kob and J.-L. Barrat. Aging effects in a lennard-jones glass. *Physical Review Letters*, **78**(24) : 4581, 1997.
- [109] S. Franz and G. Parisi. On non-linear susceptibility in supercooled liquids. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **12**(29) : 6335, 2000.
- [110] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, and R. Jack. *Overview of different characterisations of dynamic heterogeneity. Dans Dynamical heterogeneities in glasses, colloids and granular materials*. Oxford University Press, 2011.
- [111] S. Edwards and P. Anderson. Theory of spin glasses. *Journal of Physics F : Metal Physics*, **5**(5) : 965, 1975.
- [112] C. Donati, S. Franz, S. Glotzer, and G. Parisi. Theory of non-linear susceptibility and correlation length in glasses and liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **307-310** : 215, 2002.
- [113] A. Parsaeian and H. Castillo. Growth of spatial correlations in the aging of a simple structural glass. *Physical Review E*, **78**(6) : 060105(R), 2008.
- [114] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, L. Cipelletti, D. El. Marsi, D. L'Hôte, F. Ladieu, and M. Pierno. Direct experimental evidence of a growing length scale accompanying the glass transition. *Science*, **310**(5755) : 1797, 2005.
- [115] C. Dalle-Ferrier, C. Thibierge, C. Alba-Simionesco, L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, F. Ladieu, D. L'Hôte, and G. Tarjus. Spatial correlations in the dynamics of glassforming liquids : Experimental determination of their temperature dependence. *Physical Review E*, **76**(4) : 041510, 2007.
- [116] L. Berthier, J.-P. Bouchaud, W. Kob, K. Miyazaki, and D. Reichmann. Spontaneous and induced dynamic fluctuations in glass formers. i. general results and dependence on ensemble and dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, **126**(18) : 184503, 2007.
- [117] L. Berthier, J.-P. Bouchaud, W. Kob, K. Miyazaki, and D. Reichmann. Spontaneous and induced dynamic correlations in glass formers. ii. model calculations and comparison to numerical simulations. *The Journal of Chemical Physics*, **126**(18) : 184504, 2007.

- [118] A. Lefèvre. Aging is almost like equilibrium. *arXiv :0910.0397*, 2009.
- [119] K. Fischer and J. Hertz. *Spin glasses*. Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- [120] C. Thibierge, D. L'Hôte, F. Ladieu, and R. Tourbot. A method for measuring the nonlinear response in dielectric spectroscopy through third harmonics detection. *Review of Scientific Instruments*, **79**(10) : 103905, 2008.
- [121] C. Thibierge. *Etude expérimentale d'une longueur de corrélation dynamique à la transition vitreuse*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [122] C. Crauste-Thibierge, C. Brun, F. Ladieu, D. L'Hôte, G. Biroli, and J.-P. Bouchaud. Evidence of growing spatial correlations at the glass transition from nonlinear response experiment. *Physical Review Letters*, **104** : 165703, 2010.
- [123] Par simplicité, nous raisonnons sur les courants complexes $i(3\omega)$ et $i_{nonlin}(1\omega)$, sans expliciter le retour à $i(t)$ qui est la quantité réellement mesurée.
- [124] J. Wuttke, J. Hernandez, G. Li, G. Coddens, H. Z. Cummins, F. Fujara, W. Petry, and H. Sillescu. Neutron and light scattering study of supercooled glycerol. *Physical Review Letters*, **72**(19) : 3052, 1994.
- [125] J. Wuttke, W. Petry, G. Coddens, and F. Fujara. Fast dynamics of glass-forming glycerol. *Physical Review E*, **52**(4) : 4026, 1995.
- [126] E. Rössler, A. P. Sokolov, A. Kisliuk, and D. Quitmann. Low-frequency raman scattering on different types of glass formers used to test predictions of mode-coupling theory. *Physical Review B*, **49**(21) : 14967, 1994.
- [127] A. Kudlik, S. Benkhof, T. Blochowicz, C. Tschirwitz, and E. A. Rö. The dielectric response of simple organic glass formers.
- [128] R. Bömer, K. L. Ngai, C. A. Angell, and D. J. Plazek. Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers. *The Journal of Chemical Physics*, **99**(5) : 4201, 1993.
- [129] N. O. Birge. Specific-heat spectroscopy of glycerol and propylene glycol near the glass transition. *Physical Review B*, **34**(3) : 2674, 1986.
- [130] Y. H. Jeong, S. R. Nagel, and S. Bhattacharya. Ultrasonic investigation of the glass transition in glycerol. *Physical Review A*, **34**(1) : 602, 1986.
- [131] K. Schröter and E. Donth. Viscosity and shear response at the dynamic glass transition of glycerol. *The Journal of Chemical Physics*, **113**(20) : 9101, 2000.
- [132] R. Richert. On the dielectric spectra of supercooled o-terphenyl. *The journal of Chemical Physics*, **123**(15) : 154502, 2005.
- [133] Cryomech. *Cryogenic refrigerator model PT407 : Installation, operation and routine maintenance manual*. 2005.
- [134] Y. E. Ryabov, Y. Hayashi, A. Gutina, and Y. Feldman. Features of supercooled glycerol dynamics. *Physical Review B*, **67**(13) : 132202, 2003.
- [135] A. A. Pronin, K. Trachenko, M. V. Kondrin, and V. V. Brazhkin. Observation of non-local dielectric relaxation in glycerol. *Arxiv Condensed Matter*, page 1103.4261, 2011.

- [136] A. Cavagna. Supercooled liquids for pedestrians. *Physics Reports*, **476**(4-6) : 51, 2009.
- [137] C. Brun, F. Ladieu, D. L'Hôte, M. Tarzia, G. Biroli, and J.-P. Bouchaud. Nonlinear dielectric susceptibilities : accurate determination of the growing correlation volume in a supercooled liquid. *Physical Review B*, **84**(10) : 104204, 2011.
- [138] M. Tarzia, G. Biroli, A. Lefèvre, and J.-P. Bouchaud. Anomalous nonlinear response of glassy liquids : General arguments and a mode-coupling approach. *The Journal of Chemical Physics*, **132** : 054501, 2010.
- [139] I. V. Blazhnov, N. P. Malomuzh, and S. V. Lishchuk. Temperature dependence of density, thermal expansion coefficient and shear viscosity of supercooled glycerol as a reflection of its structure. *The Journal of Chemical Physics*, **121**(13) : 6435, 2004.
- [140] S. Havriliak and S. Negami. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, **8** : 161, 1967.
- [141] H. Frölich. *Theory of dielectrics. Dielectric constant and dielectric loss*. Oxford at the Clarenton Press, 1963.
- [142] F. J. Bermejo, A. Criado, A. de Andres, E. Enciso, and H. Schober. Microscopic dynamics of glycerol in its crystalline and glassy states. *Physical Review B*, **53**(9) : 5259, 1996.
- [143] F. Booth. The dielectric constant of water and the saturation effect. *The Journal of Chemical Physics*, **19**(4) : 391, 1951.
- [144] R. Chelli, P. Procacci, G. Cardini, and R. G. Della Valle and S. Califano. Glycerol condensed phases : Part i. a molecular dynamics study. *Physical Chemistry - Chemical Physics*, **1**(5) : 871, 1999.
- [145] J. L. Déjardin and Yu. P. Kalmykov. Nonlinear dielectric relaxation of polar molecules in a strong ac electric field : Steady state response. *Physical Review E*, **61**(2) : 1211, 2000.
- [146] R. L. Fulton. On the theory of nonlinear dielectrics. *The Journal of Chemical Physics*, **78**(11) : 6865, 1983.
- [147] R. L. Fulton. The theory of nonlinear dielectrics. polar, polarizable molecules. *The Journal of Chemical Physics*, **78**(11) : 6877, 1983.
- [148] M. Tarzia. Communication privée. 2011.
- [149] A. Schönhals, F. Kremer, A. Hofman, E.W. Fischer, and E. Schlosser. Anomalies in the scaling of the dielectric α -relaxation. *Physical Review Letters*, **77**(22) : 3459, 1993.
- [150] G. J. Cuello, F. J. Bermejo, R. Fayos, R. Fernandez-Perea, A. Criado, F. Trouw, C. Tam, H. Schober, E. Enciso, and N. G. Almarza. Anharmonic dynamics in crystalline, glassy, and supercooled-liquid glycerol : A case study on the onset of relaxational behavior. *Physical Review B*, **57**(14) : 8254, 1998.
- [151] S.-H. Chong, W. Götze, and P. A. Singh. Mode-coupling theory for the glassy dynamics of a diatomic probe molecule immersed in a simple liquid. *Physical Review E*, **63**(1) : 011206, 2001.

- [152] J. H. Van Vleck. On the role of dipole-dipole coupling in dielectric media. *The Journal of Chemical Physics*, **5**(7) : 556, 1937.
- [153] S. Weinstein and R. Richert. Probing heterogeneous thermal relaxation by nonlinear dielectric spectroscopy. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **19**(20) : 205128, 2007.
- [154] A. Wagner and H. Kliem. A comment on dielectric hole burning. *The Journal of Chemical Physics*, **111** : 1043, 1999.
- [155] C. Brun, C. Crauste-Thibierge, F. Ladieu, D. L'Hôte, G. Biroli, and J.-P. Bouchaud. Study of the heating effect contribution to the nonlinear dielectric response of a supercooled liquid. *The Journal of Chemical Physics*, **133**(23) : 234901, 2010.
- [156] C. Brun, F. Ladieu, and D. L'Hôte. Third harmonics nonlinear susceptibility in supercooled liquids : a comparison to the box model. *The Journal of Chemical Physics*, **134**(19) : 194507, 2011.
- [157] W. Huang and R. Richert. On the harmonic analysis of nonlinear dielectric effects. *European Physical Journal B*, **66**(2) : 217, 2008.
- [158] N. O. Birge and S. R. Nagel. Measurement of ϵ'/ϵ in the neutral kaon system. *Physical Review Letters*, **54**(15) : 1631, 1985.
- [159] A. A. Minakov, S. A. Adamovsky, and C. Schick. Advanced two-channel a.c. calorimeter for simultaneous measurements of complex heat capacity and complex thermal conductivity. *Thermochimica Acta*, **403**(1) : 89, 2003.
- [160] S. Weinstein and R. Richert. Nonlinear features in the dielectric behavior of propylene glycol. *Physical Review B*, **75**(6) : 064302, 2007.
- [161] R. Richert. Dielectric hole burning in an electrical circuit analog of a dynamically heterogeneous system. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, **322** : 143, 2003.
- [162] R. Pick. Comment on "measuring the configurational heat capacity of liquids" which was written by l.-m. wang and r. richert. *Physical Review Letters*, **104**(23) : 239602, 2010.
- [163] T. Blochowicz, C. Tschirwitz, S. Benkhof, and E. A. Rössler. Susceptibility functions for slow relaxation processes in supercooled liquids and the search for universal relaxation patterns. *The Journal of Chemical Physics*, **118**(16) : 7544, 2003.
- [164] R. Richert and W. Huang. Time-resolved nonlinear dielectric responses in molecular systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **356**(11-17) : 787, 2010.
- [165] W. Huang and R. Richert. Dynamics of glass-forming liquids. xiii. microwave heating in slow motion. *The Journal of Chemical Physics*, **130**(19) : 194509, 2009.
- [166] L.-M. Wang and R. Richert. Measuring the configurational heat capacity of liquids. *Physical Review Letters*, **99**(18) : 185701, 2007.
- [167] C. Brun, F. Ladieu, D. L'Hôte, J.-P. Bouchaud, and G. Biroli. Aging of the third harmonics in glycerol. *En préparation*.
- [168] Hugues Bodiguel. *Propriétés mécaniques de films polymères ultraminces*. PhD thesis, Université Paris 6, 2006.

Des liquides surfondus aux verres : Etude des corrélations à et hors équilibre

Résumé Lorsqu'un liquide est refroidi suffisamment vite, la cristallisation peut être évitée. On a alors un liquide surfondu dont le temps de relaxation τ_α augmente fortement quand la température diminue vers la température de transition vitreuse T_g . En-dessous de T_g , le système est dans l'état vitreux. Il vieillit : τ_α augmente au cours du temps. L'existence d'une longueur de corrélation croissante associée au ralentissement de la dynamique des liquides surfondus (ou des verres) est une des grandes questions toujours ouvertes dans la physique de la transition vitreuse. Des arguments théoriques très généraux ont montré que la mesure de la susceptibilité alternative non linéaire d'ordre trois des liquides surfondus (ou des verres) donnait directement accès à la longueur de corrélation dynamique ξ_{dyn} . Nous avons mis au point une expérience à haute sensibilité permettant d'accéder à deux susceptibilités diélectriques non linéaires d'ordre trois près de T_g . Nos résultats obtenus sur du glycérol surfondu sont quantitativement en très bon accord avec les prédictions théoriques. Ils montrent que ξ_{dyn} augmente lorsque T diminue vers T_g . En dessous de T_g , l'étude du vieillissement d'une des susceptibilités non linéaires nous a permis de mettre en évidence que ξ_{dyn} augmente au cours du temps. Ces résultats renforcent le scénario selon lequel la transition vitreuse serait liée à un point critique sous-jacent, ce qui expliquerait l'ubiquité du comportement vitreux dans la nature.

Mots clés : Transition vitreuse, liquide surfondu, verre, vieillissement, hétérogénéités dynamiques, corrélations dynamiques, susceptibilité diélectrique, mesures non linéaires.

From supercooled liquids to glasses : A study of correlations in and out of equilibrium

Abstract Upon fast enough cooling, a liquid avoids crystallization and enters in a supercooled state. The relaxation time τ_α of this supercooled liquid increases extremely fast when the temperature decreases towards the glass transition temperature T_g . Below T_g , the system is in the glassy state. It ages : τ_α increases with time. The existence of a growing correlation length associated to the slowing down of supercooled liquids (or of glasses) is one of the main open issues in the physics of the glass transition. On very general theoretical arguments, it has been shown that the third order a.c. nonlinear susceptibility around T_g gives direct access to the dynamical correlation length ξ_{dyn} . We have developed a high sensibility experiment to measure, close to T_g , two nonlinear dielectric susceptibilities of the third order. Our results performed on supercooled glycerol are quantitatively in very good agreement with theoretical predictions. They show that ξ_{dyn} increases when T decreases towards T_g . Below T_g , aging experiments of one of the nonlinear susceptibilities reveal that ξ_{dyn} increases with time. These results clearly evidence the collective character of glassy dynamics and reinforce the picture of an underlying critical point, which would explain the ubiquity of the glass transition in Nature.

Keywords : Glass transition, supercooled liquid, glass, aging, dynamic heterogeneities, dynamic correlations, dielectric susceptibility, nonlinear measurements.